

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АГЛОМЕРАТОВ ПРИ ГОРЕНИИ АЛЮМИНИЗИРОВАННЫХ СМЕСЕВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

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

(Ленинград)

Процесс агломерации при горении металлизированных смесевых конденсированных систем (СКС) оказывает решающее влияние на характеристики образующейся при сгорании двухфазной смеси продуктов сгорания. В проводившихся до настоящего времени исследованиях преимущественно рассматривались дисперсионные параметры. Однако время сгорания агломератов и дисперсность образующихся при их сгорании частиц окиси определяются не только размером агломератов, но и химическим составом и строением последних (параметрами структуры). В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования структуры агломератов при горении различных по составу алюминизированных СКС.

Анализировались частицы (агломераты), отбираемые по методике [1, 2] в газовой фазе в непосредственной близости от поверхности горящих конденсированных систем. Эксперименты проводились в диапазоне давлений 0,1—12 МПа. Анализ агломератов включал определение химического состава, плотности и строения. При проведении химического анализа находилось содержание Al, Al₂O₃ и C. Плотность определялась по массе и дисперсности взвеси агломератов, а их строение — рассмотрением под оптическим микроскопом внешнего вида агломератов и шлифов специальных образцов. Образцы готовились заливкой взвеси агломератов эпоксидной смолой. Поскольку в плоскости шлифа располагаются различные сечения агломератов, появляется возможность изучения их внутреннего строения. Кроме того, для анализа структуры агломератов привлекались результаты визуализации частиц с помощью скоростной киносъемки в собственном свете на поверхности горящих СКС и в газовой фазе.

Результаты исследований [2] позволили выявить определяющую роль в процессе агломерации каркасного слоя (КС) газопроницаемой объемной структуры, преимущественно состоящей из металла и его окиси, термостойких углеродистых элементов неполного разложения, связующего и составляющей поверхностный слой горячей СКС. Существенная особенность КС: высокая связанность находящихся в нем частиц металла и окиси. Нижней поверхностью КС можно считать область горения, где в основном завершается разложение связующего до газообразных продуктов и твердых углеродистых элементов. На верхней поверхности КС (обращенной к газовой фазе) находятся укрупняющиеся частицы, формирующие после отрыва от нее поток агломератов. Анализ экспериментальных данных позволил выделить в зависимости от свойств два класса СКС, которые условно назовем *A* и *B*. При их горении реализуются различные механизмы агломерации и имеют место существенные отличия в структуре агломератов.

Отличительная особенность СКС класса *A* — воспламенение металла в нижней части КС. Частицы горят первоначально в гетерогенном режиме, а затем в верхней части КС и на его поверхности — в парофазном режиме [1] (рис. 1, *a*). Размеры частиц, горящих в гетерогенном режиме, и исходного порошка металла близки. Первые отличаются высокой связанностью с углеродистыми элементами, в результате чего возрастает доля металла, сгорающего в гетерогенном режиме, и, как следствие, увеличивается содержание в КС жидкой Al₂O₃ (после воспламенения металла достаточно быстро происходит плавление его окиси [3]). Жидкая окись может заполнять поры в углеродистом каркасе, и через эту жидкость осуществляется связь между частицами металла в КС. По мере разложения углеродистых элементов на верхней поверх-

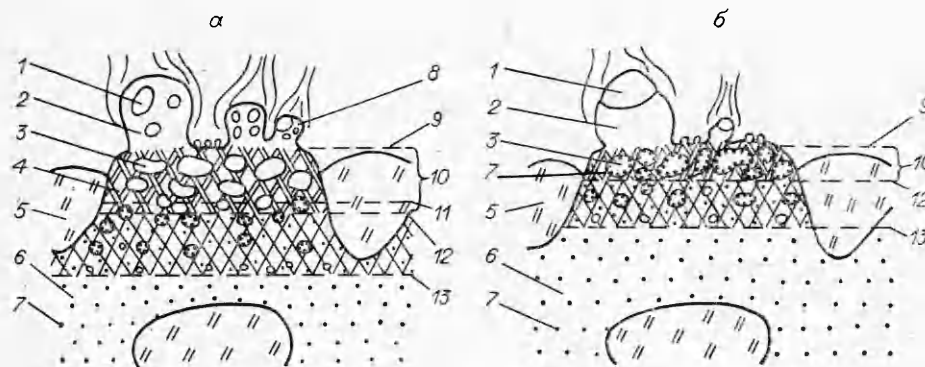


Рис. 1. Схемы поверхностного слоя горящей СКС класса А (а) и В (б).

1 — Al; 2 — Al_2O_3 ; 3 — поры в КС; 4 — углеродистые элементы, заполненные жидкими Al и Al_2O_3 ; 5 — частицы окислителя; 6 — связующее; 7 — исходные частицы Al; 8 — агломерирующие частицы; 9 — верхняя поверхность КС; 10 — каркасный слой; 11 — воспламенение Al в КС; 12 — плавление Al в КС; 13 — начало разложения связующего.

ности КС появляются жидкие частицы, состоящие из Al и Al_2O_3 и горящие в парофазном режиме. Они задерживаются на данной поверхности вследствие наличия связей с элементами КС и прежде всего с Al_2O_3 . Характер связей частиц с КС (жидкость с жидкостью) обеспечивает достаточно высокий уровень адгезионных сил [2]. Это способствует удержанию частиц на поверхности КС и снижению их подвижности. Для рассматриваемых СКС температура воспламенения частиц металла T_v ниже температуры разложения углеродистых элементов T_p (см. рис. 1, а). Реализации условия $T_v < T_p$ способствуют все факторы, улучшающие воспламенение частиц металла в СКС. Например, устранение окисной пленки на частицах исходного металлического порошка, использование в СКС исходного порошка с размером частиц 0,1—0,3 мкм при массовой доле не менее 0,18—0,24 и т. д.

При горении СКС класса А образуются агломераты двух типов. Первые («матричные») представляют собой сферическую частицу Al_2O_3 , в которую внедрены отдельные частицы Al. Они, как правило, состоят из нескольких сравнительно крупных частиц Al и множества мелких, которые преимущественно располагаются на границе раздела сред жидкая окись — газообразные продукты, однако некоторые частицы Al могут быть полностью капсулированы окисью (рис. 2). Металл «матричного» агломерата, находящийся в контакте с газовой фазой, горит в па-

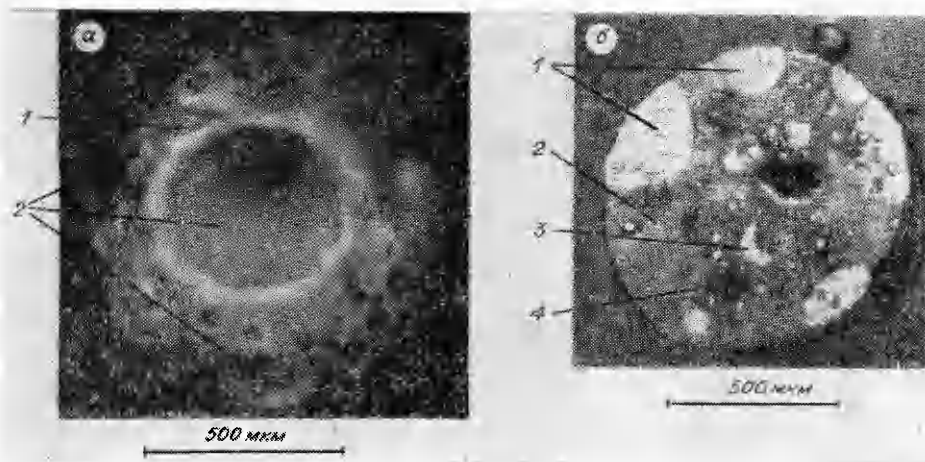


Рис. 2. Вид «матричного» агломерата после обработки в HCl (а) и шлиф «матричного» агломерата (б).

а) 1 — Al_2O_3 , 2 — полости в Al_2O_3 от Al; б) 1 — частицы Al, 2 — Al_2O_3 , 3 — капсулированные частицы Al, 4 — газовая полость.

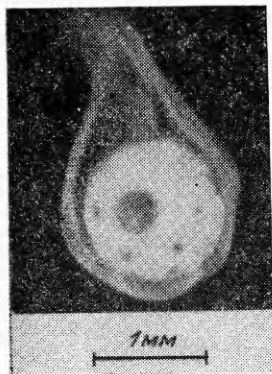


Рис. 3. Горение «матричного» агломерата в газовом потоке ($p = 0,1$ МПа).

рофазном режиме, при этом образуется шлейф, имеющий слоистую структуру (рис. 3). Агломераты второго типа состоят из частиц металла, на поверхности которых в том или ином количестве находится окись («нашлепка» окиси [1]) (рис. 4). Массовое содержание углерода в агломератах не превышает 0,3 %.

Соотношение между количеством агломератов первого и второго типов при изменении условий горения СКС класса А не остается постоянным. Ниже некоторого предельного давления p_* его рост приводит к уменьшению количества агломератов первого типа и к увеличению второго. В случае $p > p_*$ агломераты первого типа практически отсутствуют. Предельное давление зависит от свойств СКС и для исследованных композиций $p_* = 0,5 \div 5,0$ МПа. Агломераты первого типа, как правило, имеют больший размер, и рост давления приводит также к увеличению их дисперсности (рис. 5). Соотношение между количеством агломератов обоих типов оказывает влияние на содержание окиси в потоке агломератов. На рис. 6, 1 приведена типичная зависимость относительной массовой доли окиси в агломератах, осредненной для всей полидисперсной взвеси частиц от давления. С ростом p (при $p < p_*$) величина η уменьшается, а затем остается постоянной.

Изменение типа агломератов с ростом p и характер зависимости $\eta = f(p)$, по-видимому, обусловлены следующим. При низких давлениях велика доля металла, сгорающего в гетерогенном режиме в КС. Это приводит к значительному росту содержания Al_2O_3 в пределах КС и в частицах, находящихся на верхней поверхности КС. В процессе их соединения слияние происходит в основном по окиси и формируются «матричные» агломераты. Массовая доля окиси в них может достигать 0,6—0,7. С увеличением давления до p_* роль гетерогенного режима при горении металла снижается, что находит свое отражение в уменьшении количества «матричных» агломератов и падении η . Характер влияния p на горение металла в КС определяется изменением с ростом давления (скорости горения СКС) параметров КС, смачиваемости жидкими Al и Al_2O_3 углерода, составом газообразных продуктов, проходящих через КС. В результате снижается теплоотвод от горящих частиц к элементу.

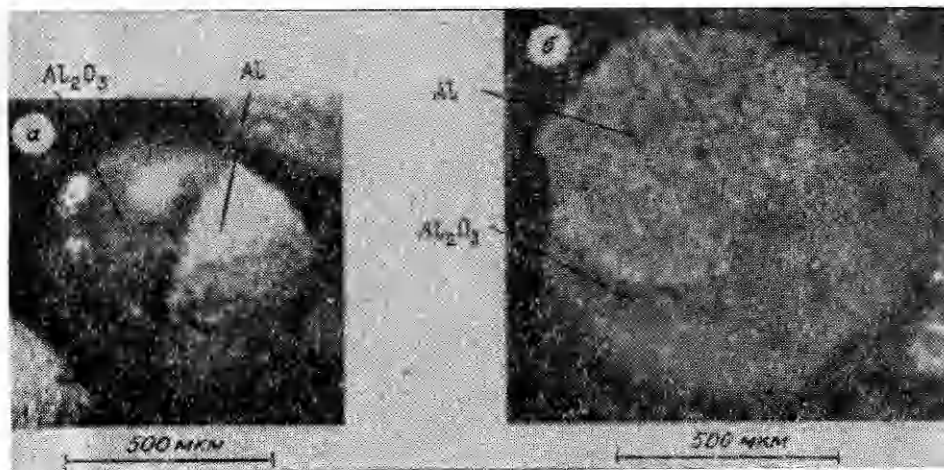


Рис. 4. Агломераты второго типа (а) и его шлейф (б).

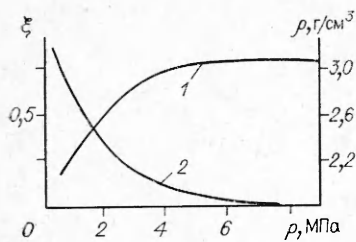


Рис. 5. Зависимости средней плотности (ρ) агломератов СКС класса А (1) и относительной массовой доли «матричных» агломератов в пробе (ξ) от давления (2).

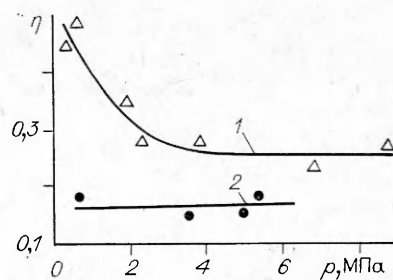


Рис. 6. Зависимость $\eta(p)$ в агломератах класса А (1) и В (2).

там КС и повышается тепловой эффект реакции. Можно предположить, что при $p > p_*$ подобные изменения становятся несущественными.

При горении СКС класса В воспламенение частиц металла происходит на верхней поверхности КС (см. рис. 1, б). Для этих СКС выполняется условие $T_b > T_p$. Верхняя часть КС состоит из исходных частиц металла, покрытых твердой окисной пленкой. Эти частицы после воспламенения соединяются между собой по местам растрескивания окисной пленки, а затем горят в гетерогенном и парофазном режимах [1]. Таким образом, воспламенение металла обеспечивает перемещение верхней поверхности КС в процессе горения СКС. Связи укрупняющейся горячей частицы на верхней поверхности КС с его элементами обеспечивают меньший уровень адгезионных сил в сравнении с СКС класса А. Это, с одной стороны, создает благоприятные условия для отрыва частицы от поверхности, а с другой — увеличивает подвижность частицы, а следовательно, и возможность слияния с другими частицами. При горении СКС класса В образуются только агломераты второго типа, при этом «нашлепка» окиси на частицах А1 в определенных условиях может отсутствовать [1]. Содержание Al_2O_3 в агломератах в основном определяется гетерогенным горением на верхней поверхности КС и их переходом к парофазному. Более благоприятные условия для перехода к парофазному режиму обеспечивают при горении СКС класса В меньшие значения η в сравнении с СКС класса А (см. рис. 6, 2).

Взаимное положение металла и окиси в агломерате, за исключением достаточно редко встречающихся случаев капсуляции частиц металла окисью, определяется относительным объемом $v = V_{ок}/V_m$ ($V_m, V_{ок}$ — объем частицы металла и его окиси в агломерате) и поверхностными свойствами данных веществ, т. е. степенью смачивания металла его окисью. При постоянной смачиваемости с ростом v уменьшается часть поверхности частицы, открытой для парофазного горения и, следовательно, скорость ее горения. Для СКС класса А вследствие значительного содержания окиси в частицах их сгорание на верхней поверхности КС в парофазном режиме, как правило, незначительно. А для СКС класса В сгорание данных частиц в определенных условиях может быть существенным, и тогда горение частиц на верхней поверхности КС оказывает влияние на параметр η .

Смачиваемость в агломерате зависит от его температуры и параметров окружающей среды. Температура в значительной мере определяется температурой горящих в парофазном режиме в составе агломерата частиц металла, которая, в свою очередь, в основном зависит от давления [1, 4]. Влияние окружающей среды связано с возможностью изменения состава газообразных продуктов, контактирующих с жидкими А1 и Al_2O_3 , и появлением в данных веществах добавок, изменяющих их поверхностные свойства. Таким образом, смачиваемость в общем случае зависит от состава СКС и давления, при котором осуществляется

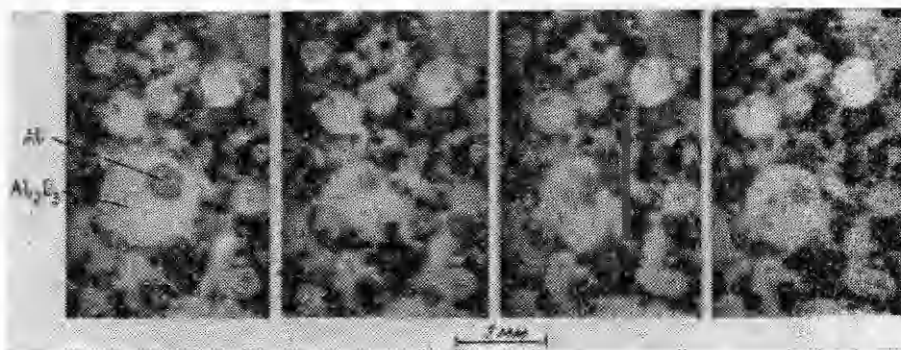


Рис. 7. Кинограмма верхней поверхности КС при горении СКС класса А ($p = 0,1$ МПа, $\Delta t = 0,5$ мс).

ее горение. Проведенные эксперименты позволили выявить некоторое увеличение смачиваемости с ростом p (температуры частиц). В то же время установлена существенная роль состава. В частности, при использовании СКС, аналогичных исследованным в работе [2], с добавкой медного порошка (размер частиц 1—3 мкм, массовая доля 0,015) при постоянном значении v поверхность частицы металла, покрытая окисью, уменьшается в 1,5 раза. Следует отметить, что при отборе агломератов возможно некоторое искажение поверхностных свойств веществ вследствие охлаждения, а следовательно, и фиксируемого значения смачиваемости.

Агломераты, как правило, сплошные, однако в ряде случаев в них имеются полости, образованные газовыми включениями. Эти полости могут располагаться как внутри окиси, так и на границе раздела Al — Al_2O_3 . На стенках некоторых полостей имеются высокодисперсные сферические частицы металла. Преимущественно эти полости имеют место в агломератах первого типа. При горении СКС класса А при низких давлениях зафиксировано периодическое изменение размера частиц на верхней поверхности КС (рис. 7), т. е. происходит раздувание частиц газообразными продуктами. Возможны две причины газообразования внутри агломерирующих частиц — кипение металла в объеме «матричного» агломерата вследствие подвода тепла от КС и химическое взаимодействие окиси с углеродом КС в соответствии с уравнением $Al_2O_3 + 2C = Al_2O \uparrow + 2CO \uparrow$ [5, 6]. После отрыва частиц от поверхности причины, вызывающие раздувание, исчезают, однако агломераты могут содержать некоторое количество газообразных продуктов (см. рис. 2, б). С ростом p интенсивность газовыделения уменьшается и увеличивается сплошность агломератов. На рис. 5, 1 приведена типичная зависимость средней плотности твердых агломератов (при $T = 20^\circ C$) от p . При $p > p_*$ величина ρ определяется относительным содержанием металла и окиси, т. е. в этих условиях в агломератах практически отсутствуют включения. В случае горения СКС класса В данная ситуация реализуется во всем исследованном диапазоне давления.

Полученные результаты имеют существенное значение для прогнозирования эволюции агломератов после отрыва от поверхности КС, когда осуществляется парофазное горение металла в потоке газообразных продуктов сгорания СКС. Окись, входящая в состав агломератов, является источником формирования крупной фракции частиц, образующихся при выгорании металла агломератов: в момент окончания горения окись агломерата собирается в единую частицу. В процессе горения возможен только рост количества окиси вследствие накопления на частице высокодисперсной окиси, образующейся в зоне горения, поэтому частицы крупной фракции окиси по крайней мере не меньше объема окиси в агломерате. Следовательно, размер агломератов и содержание в них окиси могут служить для оценки дисперсности и количества частиц крупной

фракции окиси. В частности, при горении СКС класса А при $p < p_*$ можно ожидать значительного увеличения содержания частиц окиси данной фракции и снижение их дисперсности. Необходимо учитывать особенность горения агломератов первого и второго типов. В «матричных» агломератах горят совокупности индивидуальных частиц металла, существенная часть поверхности которых покрыта непроницаемой для газообразных продуктов окисью. В агломератах второго типа горит одна частица металла, а «нашлепка» занимает меньшую часть ее поверхности. Влияние окиси в агломерате на скорость его выгорания определяется относительным объемом и смачиваемостью, которые зависят от давления и состава СКС. Существенное значение имеет также учет количества металла, сгорающего в пределах КС и на его верхней поверхности, особенно для СКС класса А при низких давлениях. Эта величина необходима для идентификации зон сгорания металла и определения параметров газообразных продуктов, т. е. для формирования начальных условий для двухфазного потока продуктов сгорания СКС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабук В. А., Белов В. П., Шелухин Г. Г. ФГВ, 1981, 17, 3, 26.
2. Бабук В. А., Белов В. П., Ходосов В. В. и др. ФГВ, 1985, 21, 3, 20.
3. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.— М.: Наука, 1972.
4. Бржустовский Т., Гляссмен И. Гетерогенное горение/Под ред. В. А. Ильинского и И. Н. Садовского.— М.: Мир, 1967.
5. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Челноков В. С. Цветная металлургия, 1972, 4, 43.
6. Кожевников Г. П., Водопьянов А. Г. Низшие окислы кремния и алюминия в электрометаллургии.— М.: Металлургия, 1977.

Поступила в редакцию 9/II 1987

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ГИПЕРЗВУКОВЫХ ТЕЧЕНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ ПАРОВ МАГНИЯ

*В. И. Алферов, Е. А. Божкова, Л. М. Дмитриев,
А. А. Шинелев
(Жуковский)*

При визуализации гиперзвуковых течений в аэродинамических трубах при низкой плотности газа зачастую нельзя применять теневые методы визуализации, основанные на зависимости оптической длины просвечивающего излучения от градиентов плотности. В этом случае возможно использование спектрального поглощения [1], свечения газа, вызываемого электрическими разрядами [2] и электронным пучком [3], а также хемилюминесценции газа при добавлении в него реагирующей присадки [4]. Последний способ выгодно отличается от остальных возможностью визуализировать отдельную струйку тока, что важно при изучении сложных пространственных течений. В настоящей работе иллюстрируется способ визуализации течения при добавлении в поток воздуха паров магния.

Гиперзвуковой поток воздуха с числом Маха $M = 5$ создается в аэродинамической трубе с электродуговым нагревателем газа. Параметры потока: $p_0 = 2$ МПа, $T_0 = 2500$ К, $p = 10^4$ Па, $T = 400$ К, $v = 2 \cdot 10^3$ м/с, где p_0 , T_0 — давление и температура адиабатически заторможенного газа; p , T — статические параметры. В поток вводится стальной насадок (сплюснутая трубка с внутренним сечением 8×1 и толщиной стенки 1 мм). Внутри полости трубки уложена магниевая пластина. За счет энтальпии торможения потока насадок прогревается до 1200°C , Mg плавится и вскипает, поставляя пары в поток воздуха, при этом квазистационарное испарение Mg поддерживается за счет тепло-