

РОЛЬ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ АГЛОМЕРАТОВ

С. А. Рашковский

ФГУП «Московский институт теплотехники», 127276 Москва, rash@rash.mccme.ru

Проведено математическое моделирование структуры металлизированных гетерогенных конденсированных смесей. Исследована эволюция системы частиц алюминия при прохождении тепловой волны по смеси. Показано, что при быстром нагревании гетерогенной конденсированной смеси образуется система «кластеров» контактирующих частиц алюминия, которые могут спекаться, образуя пористую систему, которая при дальнейшем нагреве плавится и диспергирует на отдельные капли под действием сил поверхностного натяжения. Эти капли, сливаясь, образуют агломераты. Исследована структура «кластеров» контактирующих частиц и среднemasовые размеры капель металла в зависимости от дисперсности компонентов и их концентрации в гетерогенной конденсированной смеси. Показано, что контактирующие частицы алюминия в гетерогенной конденсированной смеси образуют фракталоподобные структуры, которые могут играть существенную роль в процессе горения смеси.

Ключевые слова: агломерация алюминия, горение смесевых ракетных топлив, структура топлива, перхлорат аммония, связующее.

ВВЕДЕНИЕ

Современные гетерогенные конденсированные смеси (ГКС) могут содержать несколько видов дисперсных компонентов, отличающихся как дисперсностью, так и свойствами. Часть из них в процессе горения выступает в роли окислителей (перхлорат аммония, октоген, гексоген и др.), а часть — в роли горючих (например, металлы — алюминий, магний, бор). Характерной особенностью ГКС является случайный характер распределения в них дисперсных компонентов. В процессе горения ГКС происходит взаимодействие (механическое, тепловое, химическое и т. д.) различных компонентов и изменение их фазового состояния и химического состава. От того, как происходит это взаимодействие, зависят структура реакционной зоны, скорость горения ГКС как макроскопической системы, а также химический состав и структура продуктов сгорания. Наиболее сильно это проявляется при горении металлизированных ГКС, которое сопровождается слиянием частиц металла в агломераты, при этом металлическое горючее может активно вступать в химическую реакцию с кислородсодержащими продуктами разложения других компонентов, находясь в жидкой и газовой фазах.

Процесс агломерации металла при горении ГКС является многостадийным [1–8] и

начинается в глубине конденсированной фазы (к-фазы) с инертного нагрева компонентов в тепловой волне. Нагрев контактирующих частиц металла в ГКС приводит к их спеканию [9], плавлению и объединению за счет сил поверхностного натяжения в более крупные образования — субагломераты, которые, выходя на поверхность, объединяются с другими субагломератами с образованием агломератов. Укрупнение агломератов на поверхности горения связано с захватом ими новых субагломератов или с объединением их с другими агломератами, находящимися на поверхности горения. Конечными стадиями процесса агломерации являются воспламенение, горение и отрыв агломератов от поверхности горения [1–8].

«Начальные условия» процесса агломерации определяются структурой ГКС и, в частности, наличием в исходной ГКС контактирующих частиц металла [6]. Естественно, наличие контактирующих частиц металла в ГКС не является достаточным условием для образования агломератов и требуется выполнение еще ряда условий, связанных со спеканием контактирующих частиц, их плавлением и объединением в субагломераты. Эти условия выполняются при определенной дисперсности исходных частиц металла в ГКС и определенных параметрах тепловой волны, связанных со скоростью горения ГКС [1]. Таким образом, су-

ществование в ГКС контактирующих частиц металла является необходимым, хотя и не достаточным условием образования агломератов.

В настоящее время не вызывает сомнения, что структура ГКС оказывает определяющее влияние на горение ГКС и, в особенности, на образование конденсированных продуктов сгорания — агломератов.

Косвенно структура ГКС всегда учитывалась при моделировании процесса агломерации. Примерами могут служить модель «карманов» [1, 4–6] — некоторых структурных ячеек, образуемых частицами перхлората аммония (ПХА), в пределах которых формируются агломераты, или модели, использующие координационное число частиц металла в составе ГКС [6, 10] — фактор, определяющий способность частиц металла объединяться в процессе нагрева в волне горения.

Следует отметить, что модель карманов является феноменологической, так как само понятие кармана в достаточной степени условно. Как показывает анализ структуры реальных ГКС и структур, полученных математическим моделированием [11], в ГКС отсутствуют изолированные (в строгом смысле) области, ограниченные частицами окислителей, в которых может происходить независимое формирование агломератов. Пользуясь терминологией работы [4], можно утверждать, что в формировании агломератов всегда участвует «межкарманный» механизм, когда в единый агломерат могут объединяться частицы металла, группирующиеся вблизи разных частиц окислителя. Кроме того, модель карманов не позволяет описывать динамику формирования агломератов.

Очевидно, замкнутая теория агломерации должна быть статистической, а в ее основе должна лежать динамическая модель, описывающая все стадии развития агломератов. Такая модель предложена в работах [7, 8] и в качестве исходных данных использует спектр субагломератов, определяемый структурой ГКС.

Цель настоящей работы — исследование структуры металлизированных ГКС и ее влияния на начальный процесс образования агломератов.

СТРУКТУРА ГКС И ЕЕ ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В последнее время появились работы, посвященные моделированию структуры ГКС или ее характерной ячейки [11–13]. Конечная цель этих работ — связать статистическую

структуру ГКС с закономерностями ее горения. С этими моделями связана надежда на прямое (не феноменологическое) моделирование процессов, происходящих в к-фазе ГКС при прохождении тепловой волны и приводящих к укрупнению частиц металла — агломерации.

В работе [11] предложен общий метод моделирования статистической структуры дисперсных систем, включая ГКС, эффективно описывающий как безметалльные, так и металлизированные системы с любым распределением дисперсных компонентов по размерам. Дисперсные компоненты ГКС рассматриваются как твердые сферы. Моделирование структуры ГКС заключается в случайном размещении системы частиц с заданным распределением по диаметрам внутри некоторой области пространства.

Алгоритм случайного размещения произвольной системы твердых сфер в заданной области пространства основан на решении системы уравнений [11]

$$\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Delta_{ij}, \quad (1)$$

$$\Delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| < r_i + r_j, \\ 0, & \text{если } |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| \geq r_i + r_j, \end{cases} \quad (2)$$

где \mathbf{x}_i — радиус-вектор центра i -й сферы, r_i — радиус i -й сферы, t — «время».

Уравнения (1), (2) решаются при случайных начальных условиях: начальные координаты центров частиц задаются датчиком случайных чисел. Расчет проводится до тех пор, пока в системе не останется ни одной пары пересекающихся частиц. Обоснование метода и его подробное описание приведены в работе [11].

В процессе нагрева к-фазы ГКС в тепловой волне происходит спекание контактирующих частиц металла [9]. Изолированные друг от друга группы спекшихся частиц металла образуют «кластеры». Кластеры могут иметь сложную внутреннюю структуру, характеризуемую координационным числом — средним числом контактов, приходящихся на одну частицу кластера [6]. Очевидно, чем больше координационное число кластера при прочих равных условиях, тем выше его прочность.

Размеры кластеров контактирующих частиц металла в ГКС и их связность определяются массовым содержанием металла в ГКС,

дисперсностью его частиц, а также массовым содержанием дисперсных окислителей в ГКС и спектром их частиц. Кластеры могут представлять собой достаточно прочные пространственные образования, выполняющие определенные функции в процессе горения ГКС и агломерации металла. Так, протяженные кластеры могут играть роль тепловых мостиков, усиливающих тепловой поток от поверхности горения вглубь к-фазы и, следовательно, увеличивающих скорость горения ГКС; достаточно крупные кластеры могут служить основой каркасного слоя у поверхности горения ГКС и удерживать агломераты на поверхности горения, подпитывая их рост. Можно представить себе ситуацию, когда агломерат удерживается на поверхности горения протяженным кластером, уходящим вглубь к-фазы и являющимся «донором» этого агломерата. По мере выгорания связующего поверхность горения перемещается; при этом за счет плавления верхней части кластера часть его массы переходит в агломерат, а сам агломерат, перемещаясь вдоль кластера за счет капиллярных сил, движется за поверхностью горения до тех пор, пока весь кластер не перейдет в агломерат или отрывающая сила от газообразных продуктов сгорания не превысит прочность кластера.

Плавление частиц металла в тепловой волне может приводить к слиянию исходных частиц металла, входящих в кластер, и к образованию крупной капли-субагломерата. В этом случае субагломерат — это кластер в расплавленном состоянии. В то же время быстрое плавление достаточно крупных кластеров может приводить к образованию жидкой пористой структуры, которая является неустойчивой. В этом случае плавление кластера может сопровождаться его дроблением (диспергированием) под действием капиллярных сил и газодинамических сил со стороны газообразных продуктов сгорания с образованием нескольких более мелких капель-субагломератов, сумма масс которых равна массе кластера. Заметим, что процесс в волне горения происходит достаточно быстро, и для окончательного слияния в единую каплю или дробления на несколько капель времени может не хватить. В этом случае размеры субагломератов, выходящих на поверхность горения, будут больше их размеров в виде единой (монолитной) капли. Этот процесс характеризуется отношением времени, прошедшего от момента плавления исходных

частиц металла до выхода их на поверхность горения, к времени слияния кластера в единую каплю за счет капиллярных сил. Приведем количественный критерий этого процесса.

Время t_m от момента начала плавления капли до момента ее выхода на поверхность горения можно оценить по модели, предложенной в работе [1]. Простые преобразования позволяют получить следующую формулу:

$$t_m = \frac{\varepsilon}{u^2} \ln \left[\frac{1}{1 + c_{Al}\rho_{Al}u^2 D_{Al}^2 / 12\lambda\varepsilon} \frac{T_s - T_0}{T_m - T_0} \right], \quad (3)$$

где λ , ε — коэффициенты теплопроводности и температуропроводности ГКС; c_{Al} , ρ_{Al} — удельная теплоемкость и плотность частиц алюминия; u — скорость горения ГКС; D_{Al} — диаметр исходных частиц алюминия; T_0 , T_s — начальная температура ГКС и температура ее поверхности горения; T_m — температура плавления алюминия. Формула (3) справедлива только для частиц алюминия диаметром

$$D_{Al} < \left(\frac{12\lambda\varepsilon}{c_{Al}\rho_{Al}u^2} \frac{T_s - T_m}{T_m - T_0} \right)^{1/2}$$

[1], т. е. только для тех частиц, которые успевают достичь температуры плавления в тепловой волне в пределах к-фазы.

Характерное время слияния расплавленных частиц под действием поверхностного натяжения имеет порядок $\mu D_{cl}/\sigma$, где μ , σ — вязкость и коэффициент поверхностного натяжения металла капли в расплавленном состоянии, D_{cl} — характерный размер кластера до начала плавления.

При $\mu D_{cl}/\sigma t_m \gg 1$ частицы быстро выходят на поверхность горения ГКС и кластеру не хватает времени для окончательного слияния в единую каплю или для дробления на несколько мелких капель. Наоборот, если $\mu D_{cl}/\sigma t_m \ll 1$, эволюция кластера под действием капиллярных сил полностью завершается в поверхностном слое ГКС и на поверхность горения выйдут одна или несколько расплавленных капель, суммарная масса которых равна массе исходного кластера. Таким образом, крупные кластеры могут выходить на поверхность горения в виде системы спекшихся частиц, а их плавление и объединение в каплю-агломерат происходят уже на поверхности горения или в газовом пламени. В то же время относительно

мелкие кластеры за счет капиллярных сил могут превратиться в одну или несколько капель-субагломератов еще до выхода на поверхность горения.

В пределах к-фазы ГКС и каркасного слоя субагломераты малоподвижны, поэтому слияние отдельных субагломератов до выхода на поверхность горения маловероятно и возможно только на поверхности горения или в газовом пламени ГКС.

Таким образом, процесс формирования агломератов из исходных частиц металла схематично можно разбить на следующие стадии: (i) спекание исходных частиц металла в кластеры; (ii) плавление кластеров; (iii) их капиллярное сжатие и дробление на более мелкие с образованием субагломератов; (iv) выход субагломератов на поверхность горения и столкновение с агломератами, находящимися на поверхности горения; (v) их слияние в более крупные агломераты; (vi) унос агломератов с поверхности под действием газообразных продуктов разложения ГКС.

В этой работе исследуются первые три стадии процесса.

В дальнейшем рассматриваются ГКС, содержащие два дисперсных компонента, которые обобщенно будем называть ПХА (крупные частицы) и алюминий (мелкие частицы). Считается, что все частицы одного сорта одинаковы. Это соответствует реальным ГКС, содержащим узкие фракции порошков дисперсных компонентов.

Объемная концентрация частиц порошкообразного алюминия в ГКС определяется по формуле $\nu_{Al} = \zeta \rho_p / \rho_{Al}$, где ζ — массовая доля алюминия в ГКС; диаметр частиц дисперсного ПХА равен D_{AP} , а их объемная концентрация в ГКС — ν_{AP} . Для оценки плотности ГКС ρ_p использовалась формула $\rho_p = (1 - \nu_{AP} - \nu_{Al})\rho_b + \nu_{AP}\rho_{AP} + \nu_{Al}\rho_{Al}$, где ρ_b , ρ_{AP} , ρ_{Al} — плотности связки, ПХА и алюминия; $\rho_b = 900 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{AP} = 1950 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{Al} = 2700 \text{ кг/м}^3$.

Из соображений размерности среднемассовый диаметр субагломератов D_{43}^0 , образующихся после плавления кластеров контактирующих частиц алюминия, можно представить в следующем виде:

$$D_{43}^0 = D_{Al} f(D_{Al}/D_{AP}, \nu_{Al}, \nu_{AP}), \quad (4)$$

где f — безразмерная функция, зависящая от того, произошло диспергирование расплавленных кластеров или нет. В зависимости от

отношения диаметров D_{Al}/D_{AP} будем условно говорить об ультрадисперсном алюминии ($D_{Al}/D_{AP} \rightarrow 0$) или об относительно крупнодисперсном алюминии, когда D_{Al}/D_{AP} принимает конечное, хотя и малое, значение.

Заметим, что понятие «ультрадисперсная частица» в данной работе является чисто геометрическим и связано только с относительными размерами частиц алюминия и ПХА.

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛЮМИНИЙ

Рассмотрим ГКС, содержащую ультрадисперсные частицы алюминия. Формально из соотношения (4) имеем

$$D_{43}^\infty = D_{Al} f(0, \nu_{Al}, \nu_{AP}). \quad (5)$$

С точки зрения моделирования структуры ГКС такой предельный переход равносильен независимому размещению частиц алюминия и ПХА: частицы ПХА размещаются в объеме ГКС без учета частиц алюминия, а частицы алюминия размещаются в пространстве между частицами ПХА, как в пустом пространстве.

Таким образом, для моделирования структур, образованных ультрадисперсными частицами в ГКС, достаточно разместить эти частицы случайным образом с эффективной объемной концентрацией $\nu_{Al}^{eff} = \nu_{Al}/(1 - \nu_{AP})$ в пустом пространстве. В безразмерном виде, когда все размеры отнесены к диаметру частиц алюминия, задача сводится к размещению сфер единичного диаметра внутри куба [11] и характеризуется единственным параметром ν_{Al}^{eff} . Расчет проводился для «образцов» размером $10 \times 10 \times 10$, $20 \times 20 \times 20$ и $30 \times 30 \times 30$. Метод выделения кластеров контактирующих частиц описан в работе [11].

Рассмотрим среднемассовые размеры субагломератов, образованных в результате плавления кластеров без диспергирования, т. е. считая, что вся масса кластера переходит в единый субагломерат — сферическую каплю.

Зависимость D_{43}/D_{Al} от эффективной концентрации алюминия в ГКС ν_{Al}^{eff} для рассматриваемого случая показана на рис. 1 светлыми значками. При $\nu_{Al}^{eff} < \nu_{cr}$, где $\nu_{cr} \approx 0,15$, все расчетные значения (независимо от размеров «образца») группируются вблизи единой линейной зависимости

$$D_{43} = (1 + a\nu_{Al}^{eff})D_{Al}, \quad (6)$$

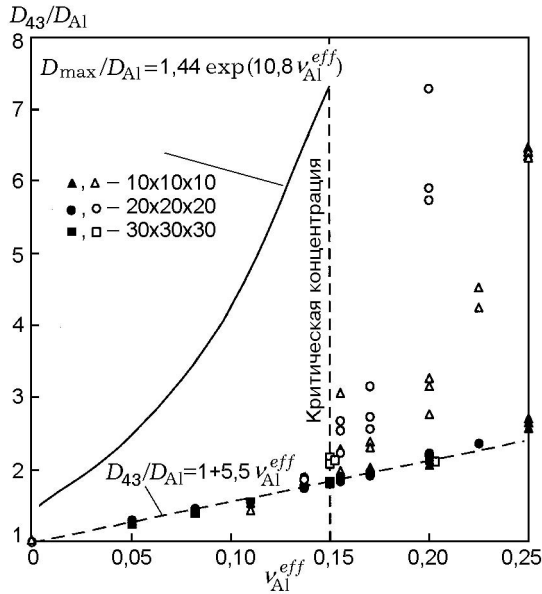


Рис. 1. Зависимость среднемассового диаметра субагломератов от объемной концентрации ультрадисперсного алюминия в ГКС:

светлые значки — без учета диспергирования, темные — с учетом диспергирования кластеров

где $a = 5 \div 6$. При $\nu_{Al}^{eff} > \nu_{cr}$ среднемассовые размеры кластеров резко возрастают: расчетные точки заметно отклоняются от линейной зависимости (6), при этом наблюдается значительный разброс расчетных значений при одной и той же концентрации алюминия. Чем меньше размеры расчетного «образца», тем сильнее разброс; чем больше размеры «образца», тем медленнее расчетные точки отклоняются от зависимости (6) с увеличением ν_{Al}^{eff} . Эти закономерности объясняются тем, что при $\nu_{Al}^{eff} < \nu_{cr}$ ($\nu_{cr} \approx 0,15$) в системе имеются только изолированные кластеры, размеры которых существенно меньше размеров расчетного «образца». С увеличением концентрации алюминия размеры кластеров (в среднем) увеличиваются, при этом растет вероятность появления кластера, пронизывающего весь «образец» (перколяционного кластера) и включающего в себя значительную массу исходных частиц алюминия [11]. При $\nu_{Al}^{eff} > \nu_{cr}$ в системе с вероятностью, близкой к единице, возникает перколяционный кластер, масса которого значительно колеблется от расчета к расчету, что вызывает повышенный разброс значений D_{43} . Таким образом, концентрация $\nu_{cr} \approx 0,15$ является перколяционным пределом для системы

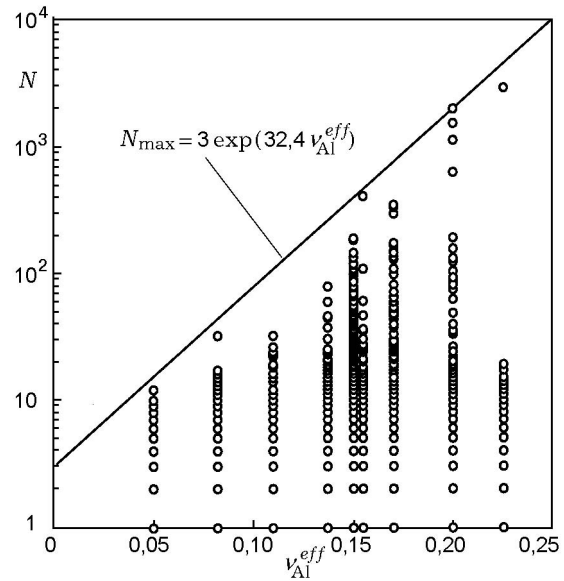


Рис. 2. Число исходных частиц алюминия в кластерах для разных эффективных концентраций алюминия в ГКС:

линия — верхняя граница

одинаковых сферических частиц.

На рис. 2 для образцов размером $20 \times 20 \times 20$ и $30 \times 30 \times 30$ показано количество исходных частиц алюминия в различных кластерах при разных эффективных концентрациях алюминия.

Для каждого значения ν_{Al}^{eff} существует максимальное число частиц, объединенных в один кластер. Линия

$$N_{\max} = 3 \exp(32,4 \nu_{Al}^{eff}) \quad (7)$$

ограничивает сверху все расчетные значения и может рассматриваться как зависимость (в статистическом смысле) максимального числа исходных частиц в кластере от эффективной концентрации алюминия в ГКС. Оценка показывает, что зависимость (7) ограничивает массу максимального кластера с вероятностью не менее 0,96.

Таким образом, масса наибольшего кластера и, следовательно, максимально возможный диаметр субагломератов (без диспергирования), равный $D_{\max}/D_{Al} = N_{\max}^{1/3} \approx 1,44 \exp(10,8 \nu_{Al}^{eff})$, растут экспоненциально с концентрацией ν_{Al}^{eff} . На рис. 1 показана зависимость D_{\max}/D_{Al} от ν_{Al}^{eff} . Зависимость приведена только для значений $\nu_{Al}^{eff} < \nu_{cr}$, для кото-

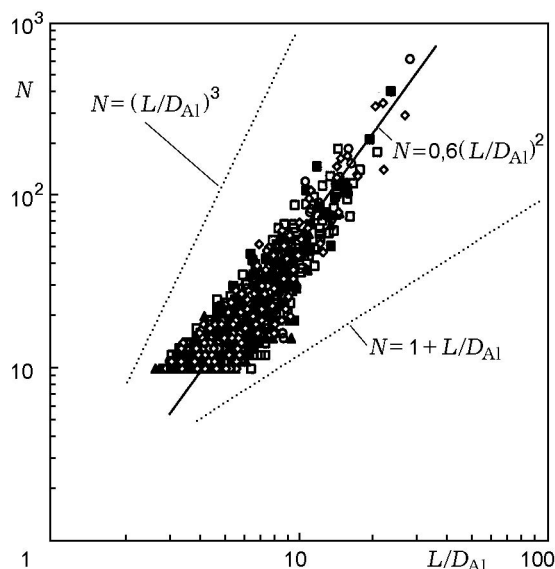


Рис. 3. Зависимость числа частиц в кластере от его максимального размера

рых она имеет смысл. Теоретически для бесконечного образца при $\nu_{Al}^{eff} \rightarrow \nu_{cr}$ без учета диспергирования $D_{max}/D_{Al} \rightarrow \infty$. Конечное значение диаметра максимального субагломерата при $\nu_{Al}^{eff} = \nu_{cr}$, полученное в расчетах, связано с конечными размерами расчетных «образцов» ГКС. Экспоненциальный рост размеров агломератов с концентрацией алюминия в ГКС установлен экспериментально в работе [3]. На практике это проявляется в виде очень крупных одиночных агломератов, обнаруживаемых после сгорания образца ГКС.

В последнее время появились работы, в которых обосновывается фрактальный характер энерговыделения при горении ГКС [14]. Очевидно, это возможно, только при наличии каких-либо фрактальных структур в исходной ГКС. Анализ результатов математического моделирования показал, что фрактальные структуры (в строгом смысле этого понятия) в исходной ГКС отсутствуют, однако было обнаружено, что кластеры контактирующих частиц металла в исходной ГКС образуют фракталоподобные структуры.

Анализ показывает, что кластеры в среднем вытянуты в одном из направлений. На рис. 3 приведена зависимость числа частиц в кластере от максимального линейного размера кластера (L — наибольшее расстояние между центрами его частиц) для разных значений

ν_{Al}^{eff} . Видно, что расчетные точки группируются вблизи степенной зависимости

$$N = A(L/D_{Al})^D, \quad (8)$$

характерной для фрактальных структур, где D — некоторый коэффициент, который можно рассматривать как «фрактальную размерность» кластера; A — постоянный множитель. Для одинаковых ультрадисперсных частиц алюминия $D = 2$; $A = 0,6$.

Заметим, что аналогичная зависимость была получена для агрегатов сажи, образующихся при горении углеводородных топлив [15], при этом фрактальная размерность агрегатов равна 1,74. Это может говорить о едином механизме формирования структуры агрегатов (кластеров) частиц независимо от их природы.

Нижняя пунктирная линия на рис. 3 соответствует максимально возможной длине кластера при данном числе частиц, когда кластер представляет собой прямолинейную цепочку. Верхняя пунктирная линия на рис. 3, напротив, соответствует компактному размещению частиц в кластере в случае, когда они сконцентрированы внутри сферы минимально возможного радиуса. Так как кластеры вытянуты вдоль некоторой оси, их можно рассматривать как линейные тепло- и электропроводящие элементы, связывающие поверхность горения ГКС с ее глубинными слоями.

Сравнение зависимостей (7), (8) показывает, что максимальный размер наибольшего кластера растет экспоненциально с ростом эффективной концентрации алюминия в ГКС: $(L/D_{Al})_{max} = 2,2 \exp(16,2 \nu_{Al}^{eff})$. Эта зависимость позволяет оценить область применимости рассмотренного выше метода независимого размещения частиц ПХА и ультрадисперсного алюминия при моделировании структуры ГКС. Очевидно, такая процедура допустима только в том случае, когда характерное расстояние между частицами ПХА $\Delta_{AP} = k_D D_{AP}$ существенно больше размеров максимального кластера частиц алюминия ($\Delta_{AP} \gg L_{max}$). Здесь $k_D \approx (1/\nu_{AP} - 1)^{1/3}$ — коэффициент пропорциональности.

Таким образом, независимое размещение частиц ПХА и алюминия в объеме ГКС при моделировании ее структуры возможно только в том случае, когда

$$D_{Al}/D_{AP} < (k_D/2,2) \exp(-16,2 \nu_{Al}/(1 - \nu_{AP})). \quad (9)$$

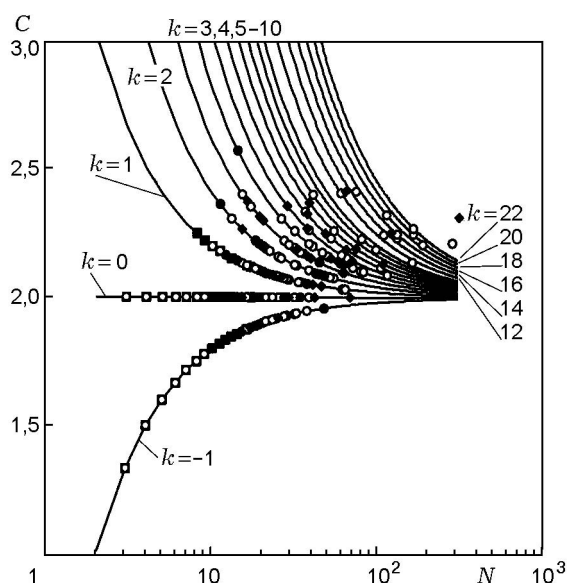


Рис. 4. Зависимость координационного числа кластера от количества в нем исходных частиц алюминия:

значки — координационные числа кластеров, полученные при моделировании структуры ГКС, линии — зависимость (10)

Из этого соотношения, например, следует, что при $\nu_{Al} = 0,1$ и $\nu_{AP} = 0,4$ структура кластеров не будет зависеть от размеров частиц ПХА, если $D_{Al}/D_{AP} < 0,035$, а при $\nu_{AP} = 0,6$ и том же значении ν_{Al} — если $D_{Al}/D_{AP} < 0,007$.

Если неравенство (9) не выполняется, среднemasовые размеры субагломератов или кластеров даже для ультрадисперсных исходных частиц алюминия будут зависеть от размеров частиц ПХА. Отсюда следует, что предел (5) зависимости (4) имеет место только при выполнении условия (9).

Одной из важных характеристик кластера является координационное число, определяющее прочность кластера и, следовательно, прочность каркасного слоя на поверхности горения, а также склонность кластера к объединению в единую каплю после его плавления.

На рис. 4 значками отмечены координационные числа C кластеров, полученных в результате моделирования структуры ГКС, в зависимости от числа N частиц в кластере. Оказалось, что зависимость $C(N)$ распадается на дискретное число ветвей, асимптотически приближающихся к значению $C = 2$, которое также является одной из ветвей этой зависимости. В пределах каждой ветви зависимость $C(N)$ регулярная. Разброс координаци-

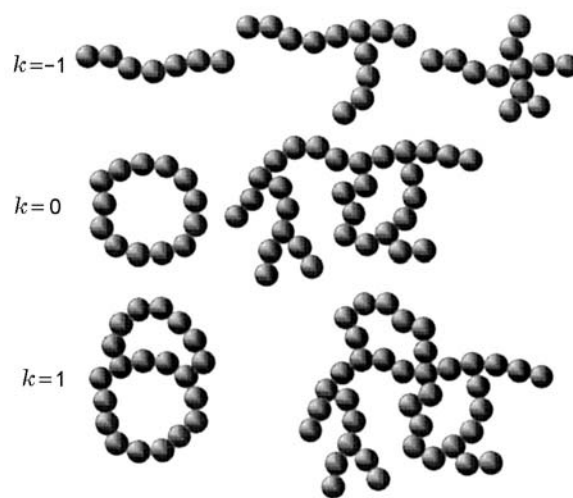


Рис. 5. Простейшие типы кластеров для первых трех значений структурного фактора k

онных чисел кластеров проявляется в том, что они могут принадлежать разным ветвям зависимости $C(N)$.

Координационное число кластера связано с числом частиц в кластере соотношением

$$C = 2 + 2k/N, \quad (10)$$

где $k = -1, 0, 1, 2, \dots$ — структурный фактор, определяющий тип кластера. Каждой ветви зависимости $C(N)$ соответствует свое значение k и свой тип кластера. На рис. 4 зависимости (10) показаны линиями.

Анализ кластеров, относящихся к разным ветвям зависимости, показывает, что кластеры разного типа отличаются числом s циклических структур (петель). Структурный фактор связан с числом петель в кластере соотношением $k = s - 1$. На рис. 5 показано несколько простейших типов кластеров для первых трех значений параметра k , иллюстрирующих зависимость (10). Отметим, что зависимость (10) легко получить теоретически из теории графов.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ

Рассмотрим эволюцию кластера при быстром плавлении, которое может происходить в процессе горения ГКС.

После быстрого плавления кластеров образуется неустойчивая система контактирующих жидких частиц. За счет капиллярных сил

происходят взаимное притяжение частиц, связанных жидкими перемычками, и стягивание системы в более компактные образования. Для относительно мелких кластеров этот процесс приводит к образованию из кластера одной капли-субагломерата; для относительно крупных кластеров за счет их неоднородной структуры возможно диспергирование жидкой пористой системы, приводящее к образованию из кластера нескольких капель-субагломератов.

Рассмотрим модель диспергирования жидкой металлической системы под действием капиллярных сил. Представим расплавленный кластер в виде системы точечных частиц, между которыми действуют парные центральные притягивающие силы, осуществляющие капиллярное взаимодействие контактирующих расплавленных частиц алюминия. Под действием этих сил происходят сближение одних частиц и расхождение других. Таким образом, эволюция расплавленного кластера приближенно может быть описана системой уравнений движения точечных частиц под действием сил взаимного притяжения. Когда две частицы в процессе эволюции системы расходятся на расстояние, большее некоторого критического r_{cr} , связывающая их жидкая перемычка разрывается, в результате чего исчезает взаимное притяжение частиц. С течением времени в системе произойдут разрыв всех возможных связей между частицами и слияние частиц, сохранивших связи, в отдельные капли-субагломераты.

Будем считать, что процессы плавления исходных частиц металла и разрыва связей между ними достаточно быстрые, т. е. выполняется неравенство $\mu D_{cl}/\sigma t_m \ll 1$.

За счет высокой вязкости расплавленного металла процесс эволюции расплавленного кластера под действием капиллярных сил будет малоинерционным.

Это означает, что в уравнениях движения можно пренебречь инерционными членами. Считая, что сила вязкости в среднем пропорциональна скорости частицы, уравнения эволюции можно существенно упростить. По аналогии с работой [11] легко показать, что движение частиц описывается уравнением (1), в котором величина Δ_{ij} пропорциональна капиллярной силе, действующей между расплавленными частицами алюминия, соединенными жидкой перемычкой. Введем параметры $\varphi_{ij} = 1$, если частицы алюминия соединены жидкой

перемычкой, и $\varphi_{ij} = 0$, если капиллярная связь между этими частицами отсутствует.

В процессе эволюции системы частиц за счет разрыва связей параметры φ_{ij} будут изменяться с 1 на 0, при этом обратным процессом образования контакта ранее не контактировавших частиц алюминия можно пренебречь. Это связано с тем, что последний процесс более вероятен при больших деформациях первоначальной структуры в процессе эволюции, в то время как разрыв всех возможных связей и, следовательно, диспергирование кластера заканчиваются уже при относительно малых деформациях системы. Предположим, что в исходном кластере частицы i и j контактировали, т. е. $\varphi_{ij} = 1$, а в процессе эволюции расплавленного кластера в некоторый момент времени расстояние между их центрами превысило значение r_{cr} . С этого момента и до конца расчета полагаем $\varphi_{ij} = 0$. Так как в системе одинаковых частиц алюминия имеется единственный линейный масштаб, принималось $r_{cr} = k_s D_{Al}$. Тестовые расчеты в диапазоне $k_s = 1,2 \div 2$ показали, что точное значение параметра k_s слабо (в пределах нескольких процентов) влияет на среднемассовый диаметр субагломератов, образующихся при диспергировании кластеров, поэтому в дальнейших расчетах принималось $k_s = 1,5$.

Капиллярная сила, действующая между двумя частицами, зависит от расстояния между их центрами и от размеров этих частиц, при этом с увеличением расстояния между частицами капиллярная сила уменьшается. Были проведены расчеты диспергирования для разных зависимостей капиллярной силы от расстояния между частицами. Расчеты показали, что конкретный вид этой зависимости также слабо влияет на конечные результаты. Это связано с тем, что разрыв связей происходит при относительно малых изменениях расстояния между частицами, в пределах которых изменение капиллярной силы незначительно. Это позволяет считать капиллярную силу постоянной в течение всего времени эволюции системы. Тогда, переопределяя масштаб времени, как это сделано в работе [11], для безразмерной капиллярной силы Δ_{ij} получим

$$\Delta_{ij} = -\varphi_{ij}. \quad (11)$$

Расчет выполнен в два этапа. На первом этапе для данных параметров ГКС твердые сферы размещались в заданном объеме (моде-

лирование исходной структуры ГКС) и выделялись кластеры. На втором этапе решалась система уравнений (1), (11), описывающая эволюцию кластера после плавления под действием капиллярных сил; метод решения этой системы описан в работе [11].

Для расчета массы субагломератов недостаточно разрыва всех возможных капиллярных перемычек, который произойдет уже на нескольких первых шагах вычислений. Прекращение расчета сразу после разрыва всех перемычек может привести к занижению массы субагломератов. В самом деле, при достаточно высоких концентрациях алюминия в исходной ГКС могут существовать мелкие кластеры, находящиеся (капсюлированные) внутри более крупных кластеров, но не контактирующие с ними. В результате последующего сжатия расплавленного крупного субагломерата произойдет поглощение всех капсюлированных в нем мелких кластеров, что увеличит среднюю массу субагломератов. С целью учета этого эффекта в расчетах с определенной периодичностью проводился анализ функции распределения субагломератов (кластеров) по массе и выделялись новые кластеры контактирующих и пересекающихся частиц. Расчет процесса диспергирования заканчивался, когда прекращалось изменение функции распределения, что свидетельствовало об окончании процессов диспергирования и захвата мелких кластеров крупными. Как показал анализ результатов расчетов, такая процедура позволяет моделировать не только захват крупным кластером более мелких, капсюлированных в нем, но и капсюлирование мелких частиц ПХА агломератами, наблюдаемое экспериментально.

Сходимость алгоритма была доказана серией расчетов с разными значениями шага по времени. При этом для трехмерной задачи сравнивались функции распределения субагломератов по массе, а для двумерной задачи (диски на плоскости) проводилось визуальное сравнение размещения частиц в расчетной области. Установлено полное совпадение результатов при уменьшении шага расчета с 0,01 до 0,001 (время безразмерное).

Отметим, что алгоритм диспергирования в некотором смысле обратен методу вязкой суспензии [11]: там между частицами действовали силы отталкивания, необходимые для устранения пересечений частиц, здесь, наоборот, — силы притяжения, моделирующие слияние час-

тиц за счет капиллярных эффектов.

На рис. 1 темными значками показаны результаты расчетов среднемассового диаметра субагломератов после диспергирования кластеров. Видно, что во всем рассчитанном диапазоне концентраций алюминия среднемассовый диаметр субагломератов описывается единой зависимостью (6). При $v_{Al}^{eff} < 0,15$ (т. е. ниже перколяционного предела) размеры капель, рассчитанные с учетом и без учета диспергирования совпадают. Это говорит о том, что при относительно малых концентрациях алюминия в системе образуются небольшие устойчивые кластеры, которые при плавлении не дробятся на более мелкие и не объединяются с другими.

КРУПНОДИСПЕРСНЫЙ АЛЮМИНИЙ

Как было показано выше, для ультрадисперсного алюминия среднемассовый размер субагломератов в пределе $D_{Al}/D_{AP} \rightarrow 0$ пропорционален диаметру исходных частиц алюминия. Для системы одинаковых частиц это следует из соображений размерности, так как в задаче имеется единственный линейный масштаб — D_{Al} . Это ситуация сохраняется только до тех пор, пока выполняется условие (9). В противном случае спектр субагломератов (кластеров) будет зависеть от распределения частиц ПХА в объеме ГКС. Как показывают оценки, для реальных ГКС соотношение (9) выполняется только при очень низких концентрациях алюминия.

Если соотношение (9) не выполняется, при наличии в системе частиц ПХА даже в пределе $D_{Al}/D_{AP} \rightarrow 0$ среднемассовый диаметр субагломератов будет стремиться к конечному значению, особенно при больших концентрациях алюминия, когда основную роль играет диспергирование.

В тех случаях, когда условие (9) не выполняется, зависимость (4) принимает вид

$$D_{43} = D_{AP} D_{43}^1(D_{Al}/D_{AP}, \nu_{Al}, \nu_{AP}), \quad (12)$$

где $D_{43}^1(D_{Al}/D_{AP}, \nu_{Al}, \nu_{AP})$ — безразмерная функция, имеющая конечный предел $\lim_{D_{Al}/D_{AP} \rightarrow 0} D_{43}^1(D_{Al}/D_{AP}, \nu_{Al}, \nu_{AP}) =$

$D_{43}^1(0, \nu_{Al}, \nu_{AP})$. Это означает, что для ультрадисперсных частиц алюминия, когда условие (9) не выполняется, среднемассовые размеры субагломератов будут пропорциональны диаметру частиц ПХА:

$$D_{43}^0 = D_{AP} D_{43}^1(0, \nu_{Al}, \nu_{AP}). \quad (13)$$

Таким образом, для ультрадисперсных частиц алюминия, критерий (9) разграничивает случаи, когда среднемассовый диаметр субагломератов пропорционален диаметру исходных частиц алюминия и когда он пропорционален диаметру исходных частиц ПХА.

Частицы алюминия, не удовлетворяющие условию (9), условно будем называть крупнодисперсными. В этом случае частицы ПХА будут непосредственно влиять на распределение частиц алюминия в объеме ГКС и, следовательно, на спектр кластеров и субагломератов. При моделировании таких ГКС уже недопустимо независимое размещение частиц алюминия и ПХА.

Для моделирования структуры ГКС с крупнодисперсным алюминием методом вязкой суспензии [11] проводилось совместное размещение крупных (ПХА) и мелких (алюминия) частиц в заданном объеме.

Для простоты будем считать, что порошки ПХА и алюминия имеют узкие фракции. Таким образом, задача сводится к размещению двух типов твердых сферических частиц в заданном объеме. Все частицы в пределах одного типа одинаковые.

Будем пользоваться безразмерными линейными масштабами, отнесенными к диаметру частиц ПХА. В рассматриваемых переменных диаметр частиц ПХА равен единице, а частиц алюминия — $d_{Al} = D_{Al}/D_{AP}$.

Расчеты проводились как без диспергирования кластеров, так и с учетом их диспергирования при плавлении в волне горения. При расчетах использовались алгоритмы работы [11], а также описанные выше алгоритмы. В результате расчетов было установлено, что кластеры контактирующих частиц алюминия, возникающие в к-фазе при прохождении тепловой волны, также имеют фракталоподобную структуру и описываются соотношением (8). В частности, при $\nu_{AP} = 0,38$ и разных значениях ν_{Al} и d_{Al} получено $A = 0,8$, $D = 1,8$. Таким образом, наличие крупных частиц ПХА несколько уменьшает фрактальную размерность кластеров. В рассматриваемом случае кластеры имеют ту же статистическую структуру, что и в отсутствие частиц ПХА. В частности, координационное число кластеров описывается зависимостью (10) (см. также рис. 4, 5).

Влияние частиц ПХА проявляется, главным образом, при диспергировании кластеров

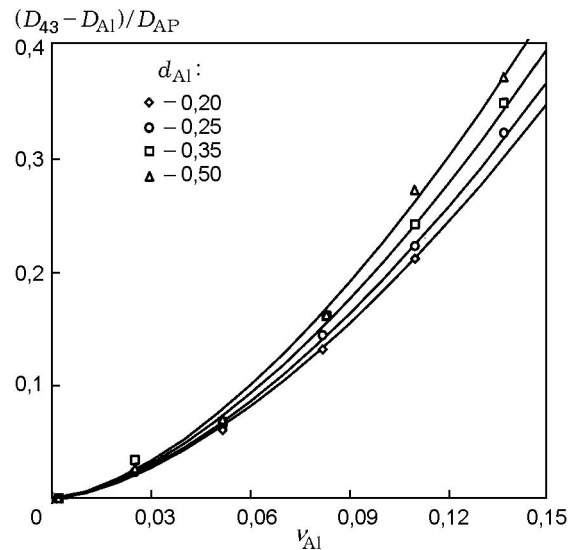


Рис. 6. Зависимость среднемассового диаметра субагломератов после диспергирования от объемной концентрации алюминия в ГКС для крупнодисперсных частиц алюминия при $\nu_{AP} = 0,38$:

значки — результаты расчетов, линии — зависимость (14)

в волне горения и образовании субагломератов. Обобщенные результаты расчетов процесса диспергирования кластеров представлены на рис. 6 в виде зависимости относительного среднемассового диаметра субагломератов от концентрации алюминия ν_{Al} для разных значений d_{Al} при $\nu_{AP} = 0,38$ (результаты расчетов показаны точками). Полученные значения хорошо аппроксимируются аналитической зависимостью

$$d_{43} = d_{Al} + \alpha d_{Al}^m (\nu_{Al}^{eff})^n \quad (14)$$

при

$$\alpha = 4,79; \quad m = 0,22; \quad n = 1,6 \quad (15)$$

(сплошные линии на рис. 6).

Зависимость (14) может быть обобщена на произвольные значения ν_{AP} , если допустить, что коэффициенты α , m и n являются функциями ν_{AP} . Предельный случай $\nu_{AP} = 0$ соответствует рассмотренному выше случаю независимого размещения частиц алюминия и ПХА, когда выполняется условие (9). Таким образом, при $\nu_{AP} \rightarrow 0$ зависимость (14) должна переходить в зависимость (6). Другими словами, при $\nu_{AP} \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow 5,5$, $m \rightarrow 1$ и $n \rightarrow 1$. Предполагая линейную зависимость α , m , n от ν_{AP} , из этого условия получим

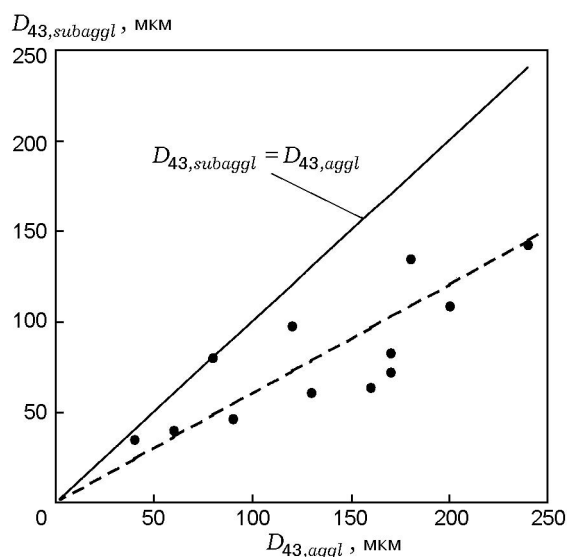


Рис. 7. Сравнение экспериментальных значений среднемассовых размеров агломератов, полученных в [5], и среднемассовых размеров субагломератов, рассчитанных по формулам (14), (16):

штриховая линия — аппроксимация экспериментальных данных

$$\alpha = 5,5 - 2\nu_{AP}, \quad m = 1 - 2\nu_{AP}, \quad n = 1 + 1,5\nu_{AP}. \quad (16)$$

Расчет по формуле (14) с параметрами (16) при $\nu_{AP} = 0,38$ по сравнению с данными (15) дает ошибку не более 10 %, что вполне приемлемо, если учесть приближенный характер модели.

Зависимости (14), (16) указывают на то, что с увеличением ν_{AP} влияние дисперсности исходных частиц алюминия на среднемассовый диаметр субагломератов ослабевает. Этот же вывод следует из проведенного выше анализа.

На рис. 7 для сравнения приведены среднемассовые размеры агломератов, полученные экспериментально [5] для некоторого класса ГКС, и среднемассовые размеры субагломератов, рассчитанные по формулам (14), (16) для тех же составов. Видно, что расчетные среднемассовые размеры субагломератов, в среднем, в 1,7 раза меньше размеров образующихся агломератов. Это указывает на то, что процесс агломерации не заканчивается образованием субагломератов из кластеров контактирующих частиц: у поверхности горения идет интенсивное объединение отдельных субагломератов в более крупные частицы — агломераты. У всех рассмотренных составов для образования окончательных агломератов требует-

ся, в среднем, объединение пяти субагломератов. Это может быть связано с тем, что диспергирование кластера в приповерхностном слое не успевает завершиться до выхода на поверхность горения и субагломераты оказываются связанными между собой перемычками из расплавленных или спекшихся частиц алюминия.

ВЫВОДЫ

Проведено математическое моделирование структуры металлизированных гетерогенных конденсированных смесей. Исследована эволюция системы частиц алюминия в κ -фазе при прохождении тепловой волны по ГКС. Показано, что при быстром нагревании гетерогенной конденсированной смеси образуется система кластеров контактирующих частиц алюминия, которые могут спекаться, образуя пористую систему, которая при дальнейшем нагреве плавится и диспергирует на отдельные капли — субагломераты под действием сил поверхностного натяжения.

Исследованы структура кластеров контактирующих частиц и среднемассовые размеры субагломератов в зависимости от дисперсности компонентов и их концентрации в ГКС. Показано, что контактирующие частицы алюминия в гетерогенной конденсированной смеси образуют фракталоподобные структуры, которые могут играть существенную роль в процессе горения ГКС.

Получена корреляционная зависимость среднемассового размера субагломератов от параметров исходной ГКС.

Показано, что при малых концентрациях алюминия в ГКС среднемассовые размеры субагломератов пропорциональны диаметру исходных частиц алюминия и слабо зависят от дисперсности частиц ПХА; при относительно больших концентрациях среднемассовые размеры субагломератов зависят от дисперсности частиц ПХА. Это свойство, по-видимому, сохраняется и для агломератов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen N. S. A pocket model for aluminum agglomeration in composite propellants // AIAA Journal. 1983. V. 21, N 5. P. 720–725.
2. Sambamurthi T. K., Price E. W., Sigman R. K. Aluminum agglomeration in solid-propellant combustion // AIAA Journal. 1984. V. 22, N 8. P. 1132–1138.

3. **Кашпоров Л. Я., Фролов Ю. В., Острцов Г. А., Степанов В. Н.** Исследование агломерации и диспергирования к-фазы при горении модельных составов с большим содержанием порошкообразных металлов // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 1. С. 33–43.
4. **Бабук В. А., Белов В. П., Ходосов В. В., Шелухин Г. Г.** Исследование агломерации частиц алюминия при горении в составе смесевых конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 3. С. 20–25.
5. **Григорьев В. Г., Зарко В. Е., Куценогий К. П.** Экспериментальное исследование агломерации частиц алюминия при горении конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 3. С. 3–10.
6. **Григорьев В. Г., Куценогий К. Г., Зарко В. Е.** Модель агломерации алюминия при горении смесевых композиций // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 4. С. 9–17.
7. **Rashkovsky S. A.** Metal agglomeration in solid propellants combustion: Part 1. Dynamical model of process // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 136, P. 125–148.
8. **Rashkovsky S. A.** Metal agglomeration in solid propellants combustion: Part 2. Numerical experiment // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 136. P. 149–169.
9. **Гладун В. Д., Фролов Ю. В., Кашпоров Л. Я. и др.** Слияние частиц порошкообразных металлов и их соединений. Черногловка, 1976. (Препр./ АН СССР. Ин-т хим. физики).
10. **Вальцифер В. А., Степанов А. Е.** Расчет координационного числа частиц металла в смесевых конденсированных системах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 4. С. 65–67.
11. **Рашковский С. А.** Структура гетерогенных конденсированных смесей // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 5. С. 65–74.
12. **Фролов В. М.** Расчет среднестатистического сечения смесевой системы с учетом анизотропного распределения связующего // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 36–41.
13. **Бабук В. А., Васильев В. А., Свиридов В. В.** Моделирование структуры смесевого твердого ракетного топлива // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 2. С. 35–40.
14. **Фролов Ю. В., Пивкина А. Н.** Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных конденсированных системах // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 3–19.
15. **Koynu U. O., McEnally C. S., Rosner D. E., Pfefferle L. D.** Simultaneous measurements of soot volume fraction and particle size/microstructure in flames using a thermophoretic sampling technique // Combust. Flame. 1997. V. 110. P. 494–507.

Поступила в редакцию 3/VIII 2001 г.
