

铝/水两相自点火实验和理论研究

宋会棒¹, 黄文林¹, 黄佐华¹, 折勇², 王立民², 陈颀², 张英佳¹

(1. 西安交通大学绿色氢能全国重点实验室, 710049, 西安; 2. 内蒙动力机械研究所, 010010, 呼和浩特)

摘要: 针对铝/水冲压发动机水蒸气氛围金属燃料点火燃烧机理不明、基础燃烧实验数据缺乏等问题, 基于可视化高压激波管实验平台开展了铝/水两相自点火实验和理论研究, 从发光强度及火焰图像、自点火温度和点火延迟 3 种角度表征了铝粉的温度效应、压力效应和尺度效应, 揭示了铝/水和铝/氧点火机理的差异性, 构建了铝/水自点火温度预示模型。实验结果表明: 铝/水点火模式为小粒径颗粒优先着火, 再引燃大粒径铝颗粒着火; 临界自点火温度与铝颗粒粒径呈现反向依赖关系; 点火延迟时间与温度关系符合 Arrhenius 关系式, 颗粒越大, 点火延迟的温度敏感性越高; 纳米级铝粉点火延迟呈现较强的压力依赖行为, 高压下火焰区域更为集中, 铝粉颗粒之间竞争氧化剂更加剧烈; 铝粉点火延迟的尺度效应明显, 1500 K 下 50.0 μm 粒径铝粉点火延迟时间约为 100 nm 粒径铝粉的 30 倍。研究表明, 铝/水自点火特性优于铝/氧, 所构建的铝/水模型对微米颗粒自点火温度的预测值与文献实验值偏差较小。该研究的基础燃烧数据和点火机制理论分析可为铝/水冲压发动机的燃烧组织优化及燃烧室结构设计提供理论依据, 为铝/水点火机理和模型的发展提供研究思路。

关键词: 铝/水冲压发动机; 激波管; 点火延迟; 点火温度

中图分类号: TJ63 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202409007 **文章编号:** 0253-987X(2024)09-0062-10

Experimental and Theoretical Investigations on the Self-Ignition of Aluminum-Steam Two-Phase

SONG Huibang¹, HUANG Wenlin¹, HUANG Zuohua¹, SHE Yong²,

WANG Limin², CHEN Di², ZHANG Yingjia¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Inner-Mongolia Power Machinery Institute, Hohhot 010010, China)

Abstract: In response to the problems such as unclear ignition mechanism of aluminum-steam and lack of fundamental combustion experimental data in water ramjet, this study carries out aluminum-steam two-phase self-ignition experiments and theoretical research based on the visualized high-pressure shock tube experimental platform. The temperature effect, pressure effect and scale effect of aluminum are presented from three perspectives: luminous intensity and flame image, self-ignition temperature and ignition delay time. The study reveals the difference of ignition mechanism for aluminum in steam and oxygen and develops the prediction model of aluminum-steam self-ignition temperature. The experimental results demonstrate that the ignition of aluminum-

收稿日期: 2024-03-07。 作者简介: 宋会棒(1999—), 男, 硕士生; 张英佳(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目:

国家自然科学基金“叶企孙”联合基金重点资助项目(U2141203)。

网络出版时间: 2024-04-18

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20240417.1142.007>

steam follows a mode where small-sized particles are preferentially ignited, subsequently the larger particles. The critical self-ignition temperature is inversely dependent on the aluminum particle size. The relation between ignition delay time and temperature conforms to the Arrhenius relation, with smaller particles exhibiting higher temperature sensitivity in ignition delay time. The ignition delay time of nano-sized aluminum powder exhibits a pronounced pressure-dependent behavior, and with the flame area exhibiting more concentrated under high pressure conditions, the oxidizer competition among aluminum powder particles is more intense. The scale effect on aluminum powder ignition delay time is obvious, and the ignition delay time of 50 μm aluminum powder at 1 500 K is about 30 times that of 100 nm aluminum powder. It is found that aluminum-steam self-ignition characteristic is superior to aluminum-oxygen, and the established aluminum-steam model demonstrates a minor deviation from experimental data in existing literature regarding the self-ignition temperature of micron-sized particles. The fundamental combustion data and theoretical analysis of ignition mechanism in this study offer a theoretical basis for combustion structure optimization and combustion chamber structure design of aluminum water ramjet and present valuable research insights for the development of aluminum-steam ignition mechanism and model.

Keywords: aluminum water ramjet; shock tube; aluminum-steam reaction; ignition delay; ignition temperature

水冲压发动机是一种以高能活泼金属作为燃料的喷气式动力推进装置,具有能量密度高、结构简单等特点,已成为水下武器的理想动力装置。在与水反应的金属燃料中,铝的体积能量密度高,价格低廉,无毒,利于生产储存,是水冲压发动机最常用的推进燃料之一。此外,铝还广泛应用于高能固体推进剂^[1]、铝热剂^[2]、制氢^[3]等领域,因此,对铝燃料热化学转化过程尤其点火燃烧过程的深入研究具有重要的科学意义和工程应用价值。

由于氧化壳层和尺度效应,铝金属的点火燃烧机制十分复杂。燃烧氧化过程中,铝颗粒周围被厚度为 2~4 nm 的无定型氧化铝壳层包覆^[4],熔点高达 2 327 K^[5]的氧化层极大地限制了内部铝芯与外界氧化剂接触,反应新生成的氧化物会覆盖原氧化壳层并进一步限制反应进行,增大点火难度,降低反应效率。铝还有较强的尺度效应,纳米颗粒的表面原子数所占比例显著高于微米颗粒,而表面原子的配位数小、能量大,造成铝微米和纳米颗粒的物理化学性质存在较大差别。研究表明,粒径超过 10 nm 的铝粉熔点为 933 K,小于 10 nm 的铝粉熔点随粒径减小迅速降低,3 nm 铝粉的熔点只有 673 K^[6]。铝/氧反应体系中,微米级颗粒的点火温度接近氧化铝壳层熔点 2 327 K^[7],纳米颗粒的点火温度随粒径的减小趋于铝熔点 933 K 附近^[8]。与铝/氧反应相比,铝/水反应体系的点火温度更低,铝/水

反应生成较弱的氢氧化物层^[9]或稳定的 γ -氧化物多晶体^[10],削弱氧化壳层的抑制作用,例如 3 μm 铝颗粒在水中的点火温度低至 933 K^[10]。

针对氧化壳层对铝点火过程的影响机制,国内外已开展了大量研究。铝和水蒸气发生氧化反应会生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlOOH 和 Al_2O_3 等多种氧化物构型,当反应温度超过 750 K 时,脱水多晶型物 Al_2O_3 将成为最稳定的产物^[11]。铝粉在水蒸气氛围下的热质量实验结果^[10]表明,铝/水之间发生有效反应的温度超过 800 K,故铝颗粒点火建模只需要考虑 Al_2O_3 这一种氧化产物即可。反应初始阶段温度较低,氧化层仍为无定型 Al_2O_3 ,此时,以 O_2 分子穿过氧化壳层向内扩散过程为主^[12],达到铝芯的熔点后,反应主要受 Al 原子的扩散控制为主。高温速率热质量实验结果表明,铝粉在熔化前只反应消耗极少一部分^[10],故可认为点火由 Al 原子扩散主导。Nie 等^[13]通过热流量法和热质量法研究了微米级铝/水反应的界面位置,认为氧化反应最有可能发生在刚性氧化铝壳层的外表面。Kong 等^[14]在透射电镜中发现燃烧后纳米铝颗粒存在大量空心壳层结构,表明纳米颗粒中 Al 原子穿过壳层向外扩散是发生氧化反应的关键过程,且 Al 原子的快速扩散可能导致纳米颗粒壳层破裂前铝芯被大量消耗。

基于以上研究,构建如图 1 所示铝颗粒点火物理模型,铝颗粒能否点火取决于氧化放热速率和热

耗散的竞争,而铝氧化速率受 3 个过程影响,且由最慢的过程控制:① Al 原子穿过氧化铝壳层的固相扩散过程;② 环境中氧化剂向铝颗粒的气相扩散过程;③ Al 原子和氧化剂在氧化铝壳层外表面的化学反应过程。铝氧化速率的控制因素与粒径有关,Zou 等^[15]基于 Al 原子固相扩散控制过程构建的铝/氧点火模型对微米铝颗粒的预测效果较好;Sundaram 等^[6]通过理论推导,认为常压下 100 μm 以上的铝颗粒受氧化剂的气相扩散控制;Tappan 等^[16]利用同位素效应首次观察到纳米铝水燃烧过程中存在大量化学动力学控制。

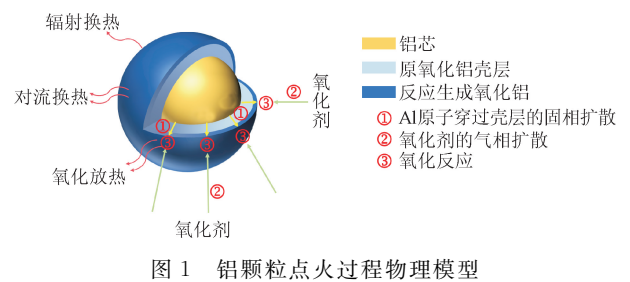


图 1 铝颗粒点火过程物理模型

Fig.1 Schematic diagram of physical model for aluminum particles ignition process

目前,国内外的研究重心在铝/氧体系的点火燃烧机制,对铝/水反应体系燃烧机理等研究仍十分有限,点火延迟、临界自点火温度等基础燃烧实验数据

仍然缺乏,一定程度上制约了铝/水冲压发动机技术的发展。本文基于可视化高压激波管平台开展了不同温度、压力、粒径以及铝粉质量等工况下铝粉点火燃烧实验,获取并分析了水蒸气氛围下燃烧室热力边界参数和颗粒尺寸对铝/水自点火行为的影响规律,初步构建了铝/水点火模型,探究铝颗粒点火机理,可为铝/水冲压发动机的燃烧组织优化及燃烧室结构设计提供理论依据。

1 实验设备和方法

1.1 可视化高压激波管装置

本研究基于如图 2 所示可视化高压激波管平台开展铝/水两相自点火燃烧细观过程研究,平台包括激波管管体、配气进气系统和诊断系统 3 部分^[17]。管体内径为 150 mm,可有效减小非理想边界层效应对实验测量的影响。基于一维激波理论设计驱动气和被驱动气成分比例,实现激波管实验段温度压力的定量调控,可覆盖压力范围为 0.1~10 MPa、温度范围为 800~2 000 K。在入射激波和反射激波的热激励下,被驱动段端盖附近瞬间形成高温高压的近燃烧室环境,燃烧室内气体成分可控,便于开展铝粉在单一氧化剂或多种氧化剂氛围下的自点火燃烧研究,整个实验在几毫秒内完成,反应过程几乎绝热。

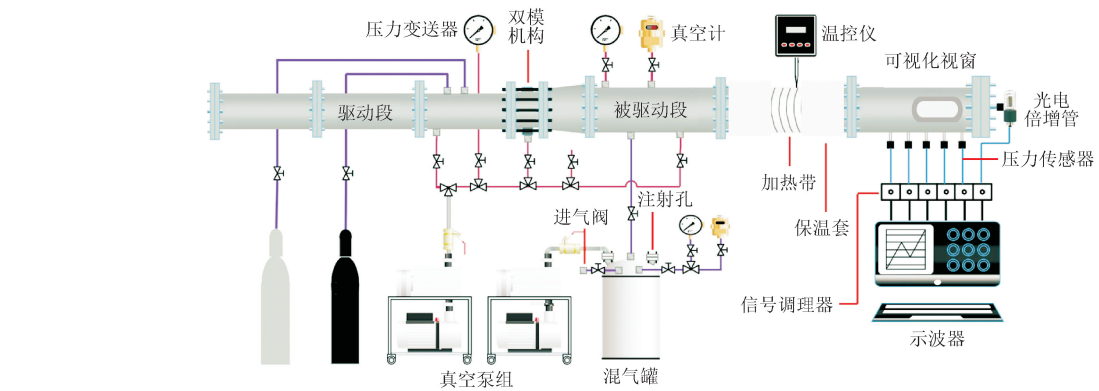


图 2 高压可视化激波管平台结构示意图^[17]

Fig. 2 Schematic diagram of high pressure visualized shock tube platform structure^[17]

1.2 实验方案

本研究从发光强度及火焰图像、自点火温度和点火延迟 3 种角度出发,探究铝粉的温度效应、压力效应和尺度效应,揭示铝/水和铝/氧点火机理的差异性,构建铝/水自点火温度预示模型,实验围绕 50.0 μm 和 100 nm 两种粒径铝粉开展,实验工况见表 1。需要注意的是,标称 100 nm 的铝粉中同时包

含更大或更小粒径的铝颗粒,而 100 nm 仅为铝粉的平均粒径,50.0 μm 的铝粉同理。铝粉由高精度(0.001 g)电子天平精确称取后,放置于激波管被驱动段端盖附近的托盘上,实验大部分工况所用铝粉质量为 0.05 g。此外,又研究了不同铝粉质量(0.05~0.25 g)对点火燃烧的影响。核算不同实验工况下水蒸气的饱和蒸气压,确保蒸馏水注入被驱动

段后能充分蒸发。破膜产生激波后,托盘上的铝粉在入射和反射激波冲击下瞬间打散,铝颗粒和水蒸气充分接触发生点火燃烧,由高速摄像机捕捉铝/水点火燃烧过程,并通过光电倍增管(PMT)测量记录火焰发光强度。

表 1 铝/水点火燃烧实验工况

Table 1 Experimental conditions of aluminum combustion

粒径/ μm	压力/MPa	温度/K	铝粉质量/g
0.1	1.03	1 100~1 400	0.05
0.1	0.23	800~1 900	0.05~0.25
50.0	0.23	800~1 900	0.05

2 结果与讨论

2.1 发光强度和火焰图像

图 3 给出了 0.24 MPa、1 898 K 工况下 100 nm 粒径铝粉燃烧的发光强度和火焰图像,发光强度以光电倍增管输出的电压信号表示,火焰发光颜色代表燃烧剧烈程度。铝粉经过入射激波和反射激波的冲击向四周扩散并与反射激波后的高温水蒸气混合发生氧化反应,剧烈化学反应引起燃烧快速释热并发出强光。发光强度在点火后率先经过急速上升阶段,此时大量小尺寸铝颗粒优先着火,其燃烧释热促进大颗粒着火,不同尺寸的大颗粒相继着火致使燃烧室内总体发光强度以较小斜率缓慢上升。

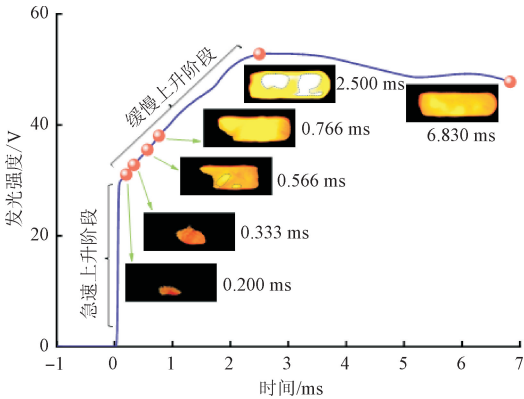


图 3 铝粉燃烧的发光强度和火焰图像
Fig. 3 Luminous intensity curve and flame image of aluminum powder combustion

由图 3 所示,时间为 0.200 ms 时,可观测到托盘附近的铝粉产生小范围火焰,铝粉和水蒸气燃烧产生的高温氢气引起局部压力爆发,促使铝粉向四周迅速扩散,火焰充满整个实验段。0.333 ms 之前,火焰以较低温的红焰为主;0.566 ms 时,局部产生黄焰并在 0.766 ms 时占据火焰主要部分;2.500 ms 时,燃烧发光强度达到最高点,此时火焰中出现高温

白焰,燃烧最为剧烈。随着铝粉消耗,燃烧发光强度缓慢降低,火焰中高温白焰和黄焰相继消失,燃烧逐渐减弱直至铝粉消耗殆尽。

选取 4 种典型实验工况对比分析铝/水点火燃烧中的温度效应、压力效应和尺度效应,4 种实验工况对应发光强度和火焰图像如图 4 所示。工况 1 (1 544 K、0.23 MPa、100 nm)作为基准工况,从其火焰图像中可以看出,火焰呈现微红色并夹杂着大量未着火的“黑色”铝粉颗粒,铝粉燃烧效率较低。相比工况 1,工况 2(1 898 K、0.24 MPa、100 nm)体现温度效应。可以看出,工况 2 燃烧更加剧烈并发出明亮白光,火焰充满整个视窗,说明高温有利于铝颗粒热化学转化。工况 3(1 595 K、1.03 MPa、100 nm)体现压力效应。可以看出,工况 3 铝粉燃烧同样剧烈,说明高压也有利于铝颗粒热化学转化。但是,高压限制了铝粉扩散,火焰集中在视窗右侧,故与工况 2 相比,工况 3 火焰区域更小。工况 4 (1 875 K、0.22 MPa、50.0 mm)体现尺度效应。相比工况 1,平均粒径增加到 50.0 μm ,且温度更高,但几乎看不到明显火焰,其对应的发光强度主要由小颗粒铝粉微弱燃烧引起,但并未引燃大颗粒。相比工况 1 和 2,工况 4 燃烧状况极差,体现不同尺寸的铝颗粒点火燃烧能力相差较大,粒径越小点火燃烧能力越强。

比较上述 4 种工况下的燃烧发光强度可以发现,升温工况 2 和增压工况 3 对应的发光强度基本类似,先经历急速上升阶段,后以较小斜率缓慢上升,但高压工况火焰区域更加集中,铝粉颗粒之间竞争氧化剂更加剧烈,燃烧容易受水蒸气扩散速率的影响。工况 1 和 4 的发光强度上升段斜率和最高值依次减小,且两种工况下几乎未见缓慢上升阶段,表明优先着火的小颗粒释热能量不足以引燃大颗粒铝粉。

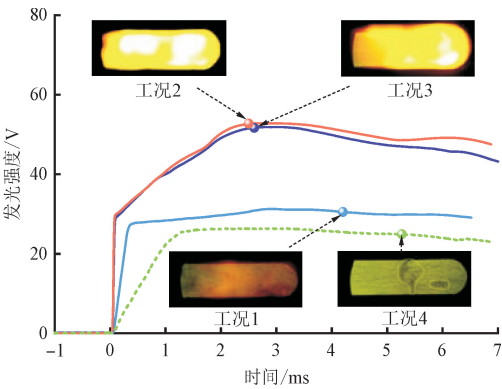


图 4 温度、压力和粒径对铝粉燃烧发光强度和火焰的影响
Fig. 4 Effect of temperature, pressure and particle size on the luminous intensity and flame

上述可视化实验结果对水冲压发动机和固体火箭发动机的实际应用反馈结果为:可在微米级粒径铝粉燃料中适当掺混部分纳米级铝粉,利用纳米级铝粉的优先着火特点引燃微米级铝粉,既能提高发动机的点火能力,又能减轻纳米铝粉团聚效应造成的熔渣沉积、比冲降低和燃料能量释放不完全等一系列负面影响^[18]。

2.2 自点火温度

铝/水体系的临界自点火温度既可为水冲压发动机燃烧室设计提供数据支撑,也可指导铝/水燃料的安全生产储存。图 5 给出了 100 nm 粒径铝粉在 0.23 MPa 不同温度下的发光强度,发光强度随温度降低而减弱。当铝粉在某一温度下的最大发光强度超过 5 V 时,定义该温度为铝粉的着火工况。例如在图 5 中温度为 1 232 K 和 1 147 K 时,铝粉发光较强且最大发光强度超过 5 V,即判定 100 nm 粒径铝粉在 1 232 K 和 1 147 K 温度下着火;而当温度降为 1 015 K 后,发光强度呈现无规律性且最大发光强度不超过 5 V,即判定该温度下未着火。

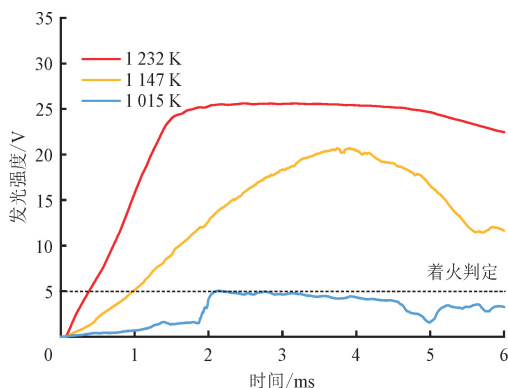


图 5 100 nm 粒径铝粉在 0.23 MPa 不同温度下的发光强度
Fig. 5 Luminous intensity curves of aluminum powder with a particle size of 100 nm at 0.23 MPa pressure and different temperatures

由此确定 100 nm 和 50.0 μm 两种颗粒尺度下的铝粉自点火情况如图 6 所示,临界自点火温度即图中最低点火温度。可以看出,0.23 MPa 的水蒸气氛围下,100 nm 粒径铝粉的临界自点火温度为 1 083 K; 50.0 μm 粒径铝粉的临界自点火温度为 1 503 K,表明粒径越大铝粉所需要的点火温度越高,对水冲压发动机的启动点火系统要求更高。对于同一能量转化系统,采用相同质量不同粒径的铝粉燃料所获取的放热量基本相同,但大粒径铝粉燃料需要系统提供更多的启动能量满足较高的点火温度,且稳定燃烧阶段释放的部分能量需要用以维持系统处于较高

温度保证成功点火,系统能量利用率更低。因此,选用自点火温度更低的小粒径铝粉有利于获得更高的能量收益。

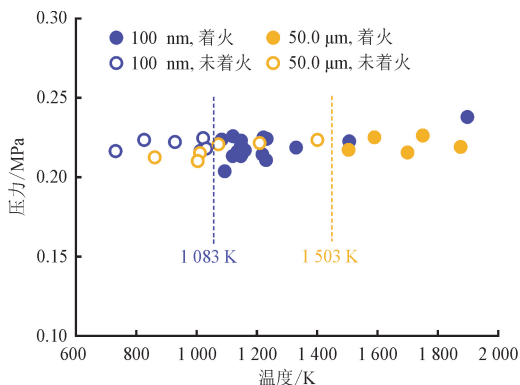


图 6 100 nm 和 50.0 μm 粒径铝粉临界自点火温度
Fig. 6 Determination of self-ignition temperature for aluminum powder with 100 nm and 50.0 μm particle sizes

2.3 点火延迟

为量化铝粉在高温水蒸气氛围下的自点火特性,表征温度、压力、粒径以及铝粉质量等边界条件对铝/水反应体系自点火特性的影响规律,定义发光强度急速上升阶段的斜率最大切线与零基线交点为点火延迟 τ_{ign} 。图 7 给出了体积分数为 5% 的水蒸气氛围下不同压力、温度、粒径和铝粉质量等工况下的点火延迟。为直观呈现点火延迟和温度的数量关系,引入温度系数 α_T , α_T 定义为 1 000 K 和温度 T 的比值。可以看出,压力增加可显著缩短铝粉点火延迟,图 7 中 α_T 为 0.8 (即温度为 1 250 K) 时,1.03 MPa 对应的点火延迟为 103 ms,较 0.23 MPa 点火延迟短 58%,呈现明显的压力依赖效应。粒径增大,点火延迟显著延长,0.23 MPa、1 500 K 下,50.0 μm 点火延迟为 100 nm 粒径铝粉的 30 倍,点火延迟拟合线斜率更大,总包活化能更高,温度变化更敏感。对 3 种工况下铝粉点火延迟进行 Arrhenius 公式拟合,如下式

$$\tau_{\text{ign}} = A \exp\left(\frac{E}{R_u T}\right) \quad (1)$$

式中: A 为指数前因子; E 为点火延迟活化能; R_u 为通用气体常数, $R_u = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

拟合参数 A 、 E 和拟合因子 R^2 见表 2。100 nm 粒径铝粉主要受化学反应动力学控制,其对应活化能平均为 95.6 kJ/mol; 50.0 μm 粒径铝粉受 Al 原子穿过氧化壳层的扩散速度控制,其扩散方程^[4]也可表征为 Arrhenius 形式关系式,如下式

$$\frac{dm}{dt} = \frac{C_i}{1/r_{i-1} - 1/r_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: C_i 为扩散系数; r_{i-1} 和 r_i 分别为氧化壳层的内径和外径; E_i 为不同氧化壳层的扩散活化能。

50.0 μm 粒径铝粉对应的扩散活化能为 185.9 kJ/mol, 约为 100 nm 粒径铝粉化学动力学控制活化能的 2 倍, 对温度更加敏感。为探究铝粉质量对激波管实验中点火延迟测量的影响, 以 100 nm 粒径铝粉为研究对象, 在 0.23 MPa 压力工况下, 改变铝粉质量(0.05~0.25 g)测量其点火延迟。可以看出, 所有实验点均落在质量为 0.05 g 的 100 nm 粒径铝粉点火延迟拟合线趋势上, 表明铝粉点火延迟对质量变化并不敏感。

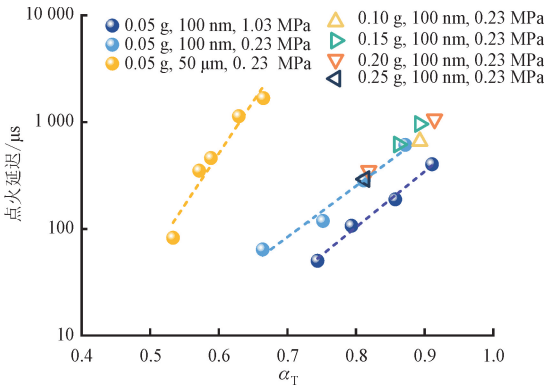


图 7 铝粉在体积分数为 5% 的水蒸气氛围下的点火延迟
Fig. 7 Ignition delay of aluminum powder in an atmosphere containing 5% water vapor by volume

表 2 点火延迟预测关系式相关系数

Table 2 Coefficients in ignition delay prediction formula

粒径/ μm	压力/MPa	A	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
50.0	0.23	7.60×10^{-10}	185.9	0.947
0.1	0.23	3.76×10^{-8}	91.20	0.974
0.1	1.03	6.92×10^{-9}	100.0	0.990

2.4 铝/水和铝/氧点火对比分析

为探究不同氧化氛围下铝颗粒的自点火特性, 对水蒸气(本研究)和氧气(Boiko 等^[19]和 Roberts 等^[20])在两种氧化剂条件下的点火延迟进行了对比, 如图 8 所示。可以看出, Roberts 等^[20]在 1.7 MPa 氧气氛围下对 21.7 μm 粒径铝粉测量的点火延迟同样呈现出良好的 Arrhenius 线性关系, 拟合得到总包活化能为 88.4 kJ/mol, 与本研究 100 nm 粒径铝粉在水蒸气氛围下的总包活化能 95.6 kJ/mol 接

近, 具有相似的温度敏感性。Boiko 等^[19]在激波管中测量了 1 700~2 000 K(α_T 为 0.500~0.588)氧气氛围下 4 μm 粒径铝粉的点火延迟, 同样发现实验所用铝粉质量对点火延迟几乎没有影响, 但会显著延长燃烧时间。Boiko 等^[19]在 1.1 MPa 氧气氛围下测量的 4 μm 粒径铝粉点火延迟与本研究 0.23 MPa 水蒸气氛围下 50.0 μm 粒径铝粉数据基本重合, 根据前文讨论, 高压和小粒径对自点火有促进作用, 而本研究中 50.0 μm 铝粉在 0.23 MPa 水蒸气环境的点火延迟与更高压力、更小粒径的铝/氧点火延迟数据类似, 意味着铝在水蒸气氛围下的自点火特性优于氧气氛围。

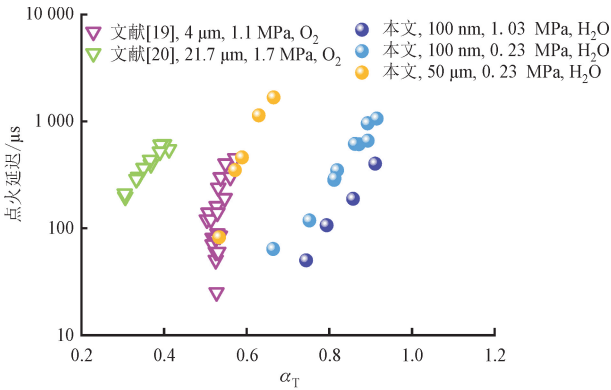


图 8 铝粉在水蒸气和氧气氛围下点火延迟对比
Fig. 8 Comparison of ignition delay for aluminum particles in steam and oxygen

为进一步解释铝/水的自点火特性优于铝/氧体系, 采用 Schoenitz 等^[10]热质量实验数据, 以及 Trunov 等^[4]氧化壳层晶型和厚度随温度的变化规律数据, 对比铝/水和铝/氧反应中氧化铝晶型生长转化的差异性如图 9 所示。设 m_0 为铝粉的初始质量, m 为铝粉氧化后形成的铝和氧化铝混合物的总质量。对于铝/氧体系, 第 I 阶段, 当温度低于 820 K 时, Al 原子受天然形成的无定型氧化壳层影响扩散受限; 第 II 阶段, 当温度超过 820 K 后, 无定型氧化铝厚度积累超过 4 nm 开始转化为密度更大的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体积更小, 只能部分覆盖铝颗粒而产生孔隙, 氧化速率迅速增加, 但 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 连续生长后反应受限; 第 III 阶段, 温度升高 Al 原子扩散速度加快, 氧化反应速率提升, 但后期 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转化生成密度更大的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后氧化反应再次受限; 第 IV 阶段, 氧化过程随温度的升高再次加快。铝/水体系在第 I 阶段与铝/氧相似, 但在第 II 阶段, 温度达到铝芯熔点(933 K)附近时, 水蒸气环境下的铝粉氧化速率大幅提升, 同时也

促进了第Ⅲ阶段的快速氧化,其中水蒸气中铝粉消耗速率约为氧气中的2.0~3.3倍,导致铝粉在进入第Ⅳ阶段前消耗完成。由于第Ⅲ阶段中氧化反应受限于Al原子穿过 γ - Al_2O_3 壳层的扩散速度,故本研究推断铝/水形成的 γ - Al_2O_3 更加疏松且具有更高的Al原子通透性,如图10所示。考虑铝/水体系比铝/氧体系的自点火特性更强,当铝粉作为高能添加剂应用于固体推进剂时,可在固体推进剂配方中添加部分水起到强化点火的作用。

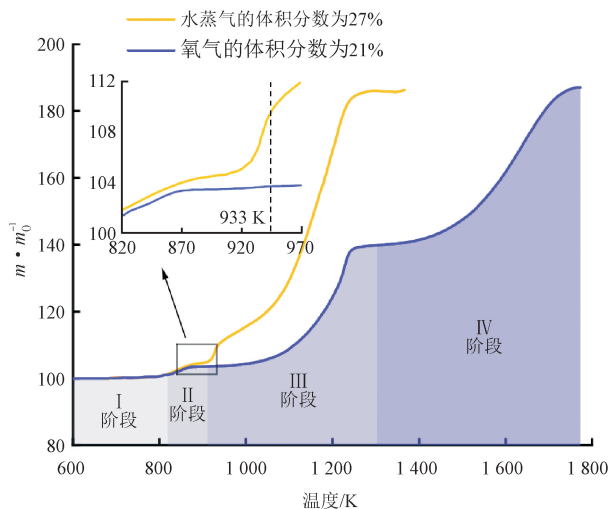


图9 铝粉在水蒸气和氧气环境下的热质量曲线^[4,10]

Fig. 9 Thermogravimetric curves for aluminum particles oxidizing in steam and oxygen^[4,10]

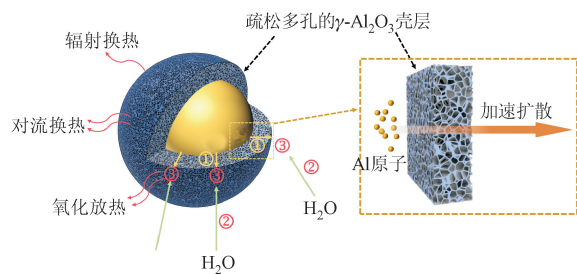


图10 Al/ H_2O 反应生成多孔 γ - Al_2O_3 加速Al原子扩散

Fig. 10 Schematic diagram of Al and H_2O forming porous γ - Al_2O_3 to accelerate Al atom diffusion

2.5 点火模型

对铝/氧体系已发展出多种点火模型,而铝/水体系和铝/氧体系的区别在于氧化反应方程,本研究基于Zou等^[15]的铝/氧点火模型构建了铝颗粒在水蒸气氛围下的点火模型,如图1所示,其关键理化过程为:Al原子穿过氧化壳层的扩散速度控制反应速率,随后Al原子与 H_2O 分子在氧化壳层外表面发

生氧化反应,生成 Al_2O_3 均匀覆盖在壳层外表面,增加壳层厚度,且始终保持球形。由于微米级和纳米级铝颗粒的毕渥数 $Bi \ll 0.1$ ^[21],热量在铝颗粒内部的传递时间可忽略,故采用集中参数法,认为整个铝颗粒温度分布均匀。铝颗粒的能量方程为

$$\frac{4}{3}\pi[R_{\text{Al}}^3\rho_{\text{Al}}C_{p,\text{Al}}+(R_{\text{ox}}^3-R_{\text{Al}}^3)\rho_{\text{ox}}C_{p,\text{ox}}]\frac{dT_p}{dt}=q_{\text{con}}+q_{\text{rad}}+q_{\text{ox}} \quad (3)$$

式中: R_{Al} 和 R_{ox} 分别为内部铝芯半径和氧化壳层外径; ρ_{Al} 和 ρ_{ox} 分别为铝和氧化铝的密度; $C_{p,\text{Al}}$ 和 $C_{p,\text{ox}}$ 分别为铝和氧化铝的比定压热容; T_p 为整个铝颗粒温度; q_{con} 表示热传导速率; q_{rad} 表示热辐射速率; q_{ox} 表示氧化放热速率。

模型考虑微纳米颗粒与环境气体之间的复杂传热模式,并以努森数 Kn 区分传热状态,其值为环境气体分子的平均自由程与铝颗粒特征长度的比值,表达式如下

$$Kn = \frac{\beta}{L_{\text{ch}}} = \frac{R_u T_a}{\sqrt{2}\pi N_A P_a D_a^2 D_p} \quad (4)$$

式中: β 表示环境气体分子的平均自由程; L_{ch} 表示铝颗粒的特征长度,取为铝颗粒直径 D_p ; T_a 为环境气体温度; P_a 分别为环境气体压力; N_A 为阿伏伽德罗常数, $N_A = 6.02 \times 10^{23}$; D_a 为环境气体分子平均直径。

当 $Kn < 0.01$ 时,热传导过程为连续态传热; $Kn > 10$ 时,热传导过程为自由分子态传热; $0.01 < Kn < 10$ 时,热传导过程为过渡态传热,即连续态和自由分子态的结合^[22]。在0.23 MPa水蒸气氛围下,导热状态随粒径的变化关系如图11所示,可见,当铝粉粒径小于 $10 \mu\text{m}$,必须考虑自由分子态导热影响。本研究对象为100 nm和 $50.0 \mu\text{m}$ 铝颗粒,热传导过程分别处于过渡态导热和连续态导热。

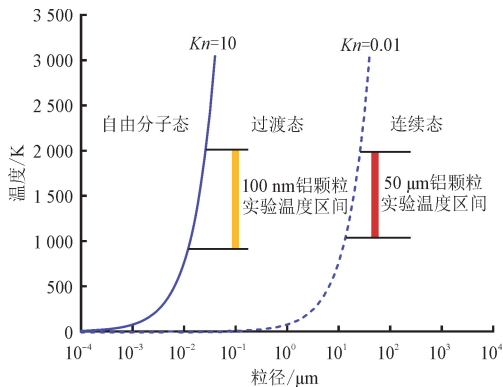


图11 水蒸气环境下不同粒径的导热状态

Fig. 11 Thermal conductivity states corresponding to different particle sizes in steam

温度为 T_p 的铝颗粒与周围温度为 T_a 的固体壁面辐射换热,热辐射速率如下式

$$q_{\text{rad}} = \pi D_p^2 \epsilon (T_a^4 - T_p^4) \tag{5}$$

式中: σ 为斯特藩 - 玻尔兹曼常数, $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$; ϵ 为铝颗粒的发射率, 取为 $0.3^{[23]}$ 。

本研究选用 Fedorov 等^[24] 提出的抛物线方程描述铝/水氧化反应速率, 该方程考虑了氧化壳层厚度增长对 Al 原子扩散速度的限制, 氧化放热方程如下式

$$q_{\text{ox}} = h_r \frac{dm_{\text{Al}}}{dt} \tag{6}$$

$$\frac{dm_{\text{Al}}}{dt} = \frac{2M_{\text{Al}}}{M_{\text{ox}}} 4\pi R_p^2 \rho_{\text{ox}} \frac{d\delta}{dt} \tag{7}$$

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{A_{\text{Al}} \omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\delta} \exp\left(-\frac{E_{\text{Al}}}{RT}\right) \tag{8}$$

式中: q_{ox} 表示氧化放热速率; h_r 为铝/水氧化反应热; m_{Al} 为内部铝芯质量; M_{Al} 和 M_{ox} 分别为铝和氧化铝的相对分子质量; R_p 为铝颗粒外径; δ 为氧化壳层厚度; A_{Al} 为铝消耗指前因子, $A_{\text{Al}} = 3.5 \times 10^{-12} T_p - 3.266 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水蒸气物质的量分数; E_{Al} 为铝消耗活化能, $E_{\text{Al}} = 71.06 \text{ kJ/mol}$ 。

由于本研究铝/水模型和 Zou 等^[15] 的铝/氧模型中的氧化速率均基于 Al 原子扩散速度控制, 故式(8)中的指前因子 A 和活化能 E 可参考铝/氧模型中的相关系数, 但考虑到第Ⅲ阶段铝/水反应速率是铝/氧的 2.0~3.3 倍, 故需要对铝/氧中的指前因子 A 扩大相应倍数。本研究 A 取为铝/氧体系的 2.1 倍, 一方面该取值可使模型计算结果与 $50.0 \mu\text{m}$ 粒径铝粉的自点火温度实验数据吻合更好; 另一方面也符合热质量实验结果。图 9 热质量实验采用的升温速率为 $20 \text{ K}/\text{min}$, 而在更高的升温速率下会提前生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 出现多晶型共存情况^[12], 在一定程度上降低氧化壳层对 Al 原子的通透性。

基于以上物理模型和数学方程采用 Matlab 自编译程序, 模拟单个 $50.0 \mu\text{m}$ 铝颗粒静置在不同温度下的水蒸气气氛中, 颗粒温度随时间的变化如图 12 所示, 本文铝/水自点火模型计算工况与前文实验一致, 压力为 0.23 MPa , 水蒸气体积分数为 5%。在水蒸气的导热下, 颗粒由初始温度 300 K 缓慢升温, 达到 933 K 时内部铝芯开始熔化且温度保持恒定, 铝芯完全熔化后, 颗粒温度继续升高至超过环境气体温度后, 颗粒开始向环境气体热耗散, 此时能否点火成功取决于氧化放热速率和热耗散速率的竞争, 当氧化放热速率恒大于颗粒向环境散热速率

时可成功点火。

图 12 中虚线为未着火工况, 在环境气体强烈的热耗散作用下, 颗粒温度升高到一定程度后迅速降低并趋向于环境温度; 实线为着火工况, 由于剧烈的氧化反应放热, 颗粒温度迅速升高直至突破氧化壳层的熔点 2327 K , 随后内部铝芯得以从液化的壳层中溢出而成功点火。图 12 中环境温度设置为 1450 K 时, 铝颗粒未着火, 而环境气体温度升高至 1500 K 后, 铝颗粒点火成功, 由此定义在该压力下最低点火温度 1500 K 为 $50.0 \mu\text{m}$ 铝颗粒的自点火温度。

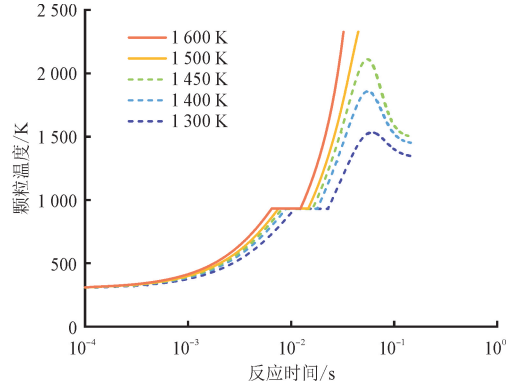


图 12 不同温度的水蒸气中颗粒温度随时间的变化

Fig. 12 Particle temperature variation over time under different steam temperature

采用以上方法计算铝颗粒自点火温度随粒径的变化关系, 与 Schoenitz 等^[10] 热质量分析仪、Sundaram 等^[6] 氢-氧-氩燃烧器、Gurevich 等^[25] 氩弧燃烧器和 Belyaev 等^[26] 高温燃气发生器获取的实验数据进行比较, 如图 13 所示。由于不同文献中实验装置不同, 因而自点火温度实验数据存在一定差异。本文铝/水模型对自点火温度的预测结果与本研究实验数据定量吻合, 对 $15 \mu\text{m}$ 以上铝颗粒预测结果

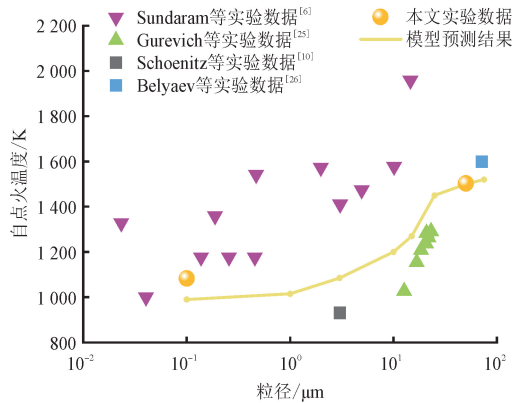


图 13 不同粒径铝颗粒自点火温度

Fig. 13 Self-ignition temperature of aluminum particles with different particle sizes

与 Gurevich 等^[25] 和 Belyaev 等^[26] 的实验数据偏差在 10% 以内,与 Sundaram 等^[6] 的数据趋势吻合,但总体低于 Sundaram 等的实验数据,高于 Schoenitz 等^[10] 的实验数据。Sundaram 等采用氢-氧-氩燃烧器形成氢气火焰为铝颗粒加热,认为氢气和氧气完全反应,以生成的水蒸气作为铝颗粒的氧化剂,但燃烧器火焰温度不均匀,火焰末端温度较低,为保证铝颗粒点火需要更高的火焰温度,故 Sundaram 等获取的点火温度本身误差较大且高于理论模型。

值得注意的是,模型对 100 nm 铝颗粒的点火延迟预测较快,1 500 K 下预测值 9.4 μs 是实验值 64.1 μs 的 0.15 倍,原因是本模型基于 Al 原子向外扩散过程构建,表明纳米颗粒中 Al 原子的扩散速率足够快,限制纳米铝颗粒点火的是表面化学反应动力学因素,该结论符合文献^[6,16] 的研究结果。

3 结 论

本研究针对铝/水两相反应机理不清、基础实验数据缺乏等问题,基于可视化高压激波管实验平台系统测量分析了燃烧室温度、压力、粒径以及铝粉质量对铝/水两相点火延迟的影响规律和机制,初步构建了铝/水两相点火理论模型,主要结论如下。

(1) 铝/水点火过程中发光强度分为急速上升和缓慢上升两个阶段,分别对应铝粉中小粒径颗粒的优先着火过程以及高温气体传热和小颗粒引燃下大粒径铝颗粒的相继着火过程。高温、高压均能促进铝颗粒着火,但高压下火焰区域更集中,铝粉颗粒间竞争氧化剂更剧烈,燃烧受水蒸气扩散速度的影响。

(2) 临界自点火温度具有显著的尺度效应,粒径越大,自点火温度越高,100 nm 和 50 μm 铝粉的临界自点火温度分别为 1 083 K 和 1 503 K,水冲压发动机采用的铝粉燃料粒径越小能量利用率越高。

(3) 铝/水点火延迟严格符合 Arrhenius 关系式,纳米级铝粉具有更高的温度敏感性;铝粉点火延迟具有显著压力依赖和尺度效应,压力越高,点火延迟越短;粒径越大,点火延迟越长。

(4) 铝/水反应点火延迟比铝/氧更低,铝/水体系形成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 壳层疏松,Al 原子扩散主导的氧化速率较铝/氧体系更快。基于铝/氧模型构建的铝/水点火模型可较好地预测微米级铝颗粒自点火温度。由于表面化学反应动力学机理存在不确定性,当前点火模型仍过快预测纳米级铝颗粒的自点火温度。

参考文献:

- [1] 张建侃,赵凤起,秦钊,等. 铝基合金燃料的研究及其在固体推进剂中的应用进展 [J]. 火炸药学报, 2023, 46(2): 101-116.
ZHANG Jiankan, ZHAO Fengqi, QIN Zhao, et al. Research progress of al-based alloy fuels and perspectives for applications in solid propellants [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2023, 46(2): 101-116.
- [2] 李师,郭涛,刘晓峰,等. 复合铝热剂研究进展 [J]. 含能材料, 2021, 29(11): 1115-1124.
LI Shi, GUO Tao, LIU Xiaofeng, et al. Research progress of composite thermite [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021, 29(11): 1115-1124.
- [3] 赵阳,叶康,孙汉乔,等. 铝基复合材料制氢性能与安全性研究 [J]. 汽车工程, 2022, 44(5): 730-735.
ZHAO Yang, YE Kang, SUN Hanqiao, et al. Study on the performance and safety of aluminum matrix composite for hydrogen production [J]. Automotive Engineering, 2022, 44(5): 730-735.
- [4] TRUNOV M A, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminium particles [J]. Combustion Theory and Modelling, 2006, 10(4): 603-623.
- [5] CHASE M W. NIST-JANAF thermochemical tables, fourth edition [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1998, 9: 1-1951.
- [6] SUNDARAM D S, YANG V, ZARKO V E. Combustion of nano aluminum particles: review [J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 2015, 51(2): 173-196.
- [7] HUANG Ying, RISHA G A, YANG V, et al. Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air [J]. Combustion and Flame, 2009, 156(1): 5-13.
- [8] BULIAN C J, KERR T, PUSYNSKI J A. Ignition studies of aluminum and metal oxide nanopowders [C]//Proceedings of the 31st International Pyrotechnics Seminar. Rijswijk, Holland: International Pyrotechnics Society, 2004: 327-338.
- [9] KUEHL D K. Ignition and combustion of aluminum and beryllium [J]. AIAA Journal, 1965, 3(12): 2239-2247.
- [10] SCHOENITZ M, CHEN C M, DREIZIN E L. Oxidation of aluminum particles in the presence of water [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2009, 113(15): 5136-5140.

- [11] DIGNE M, SAUTET P, RAYBAUD P, et al. Structure and stability of aluminum hydroxides: a theoretical study [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2002, 106(20): 5155-5162.
- [12] NOOR F, ZHANG Hua, KORAKIANITIS T, et al. Oxidation and ignition of aluminum nanomaterials [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(46): 20176-20188.
- [13] NIE Hongqi, ZHANG Shasha, SCHOENITZ M, et al. Reaction interface between aluminum and water [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(26): 11222-11232.
- [14] KONG Chengdong, YAO Qiang, YU Dan, et al. Combustion characteristics of well-dispersed aluminum nanoparticle streams in post flame environment [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(2): 2479-2486.
- [15] ZOU Xiangrui, WANG Ningfei, LIAO Lijuan, et al. Prediction of nano/micro aluminum particles ignition in oxygen atmosphere [J]. Fuel, 2020, 266: 116952.
- [16] TAPPAN B C, DIRMYER M R, RISHA G A. Evidence of a kinetic isotope effect in nanoaluminum and water combustion [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(35): 9218-9221.
- [17] SUN Wuchuan, HUANG Wenlin, QIN Xiaokang, et al. Water impact on the auto-ignition of kerosene/air mixtures under combustor relevant conditions [J]. Fuel, 2020, 267: 117184.
- [18] 廖雪钦, 苑继飞, 刘建忠, 等. 含铝固体推进剂铝团聚抑制方法研究进展 [J]. 推进技术, 2023, 44(3): 17-26.
- LIAO Xueqin, YUAN Jifei, LIU Jianzhong, et al. Research progress on inhibition methods of aluminum agglomeration of aluminized solid propellants [J]. Journal of Propulsion Technology, 2023, 44(3): 17-26.
- [19] BOIKO V M, POPLAVSKI S V. Self-ignition and ignition of aluminum powders in shock waves [J]. Shock Waves, 2002, 11(4): 289-295.
- [20] ROBERTS T A, BURTON R L, KRIER H. Ignition and combustion of aluminummagnesium alloy particles in O_2 at high pressures [J]. Combustion and Flame, 1993, 92(1/2): 125-143.
- [21] SUNDARAM D S, PURI P, YANG V. A general theory of ignition and combustion of nano-and micron-sized aluminum particles [J]. Combustion and Flame, 2016, 169: 94-109.
- [22] LIU F, DAUN K J, SNELLING D R, et al. Heat conduction from a spherical nano-particle: status of modeling heat conduction in laser-induced incandescence [J]. Applied Physics: B, 2006, 83(3): 355-382.
- [23] REYNOLDS P M. Spectral emissivity of 99.7% aluminium between 200 and 540 °C [J]. British Journal of Applied Physics, 1961, 12(3): 111-114.
- [24] FEDOROV A V, KHARLAMOVA Y V. Ignition of an aluminum particle [J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 2003, 39(5): 544-547.
- [25] GUREVICH M A, LAPKINA K I, OZEROV E S. Ignition limits of aluminum particles [J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 1970, 6(2): 154-157.
- [26] BELYAEV A F, FROLOV Y V, KOROTKOV A I. Combustion and ignition of particles of finely dispersed aluminum [J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 1968, 4(3): 182-185.

(编辑 武红江)