

УДК 536.46

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА АНСАМБЛЯ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ  
В ПРОДУКТАХ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

**METHODS OF ANALYSIS OF MICROSCOPIC PARTICLES COMPLEX  
IN COMBUSTION PRODUCTS OF CONDENSED SYSTEMS**

**А. Н. Лепяев, С. И. Ксенофонов**

**A. N. Lepaev, S. I. Ksenofontov**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический  
университет им. И. Я. Яковлева», г. Чебоксары*

**Аннотация.** Приведены результаты дисперсного анализа продуктов горения модельного состава на основе перхлората аммония и полибутадиенового каучука с добавками металлического алюминия. Показано, что большинство частиц имеет микронный размер и эллипсоидальную форму. Из существующих методов анализа ансамбля микроскопических частиц продуктов горения составов с добавками алюминия экспериментальные результаты наиболее лучше описываются распределением Розина–Раммлера.

**Abstract.** The article gives the results of dispersed analysis of model composition combustion products on the basis of ammonium perchlorate and polybutadiene rubber with aluminium metal additive. It is shown that most particles are of micron size and elliptic form. Of all existing methods of analysis of microscopic particles complex in combustion products with aluminium additives, the experiment results are best described by Rosin-Rammler distribution.

**Ключевые слова:** *дисперсная частица, эффективный диаметр, функция распределения частиц по размерам, продукты горения.*

**Keywords:** *disperse particle, effective diameter, function of distribution of particles by sizes, combustion products.*

**Актуальность исследуемой проблемы.** В продуктах горения топлив, содержащих металлическое горючее, имеется множество разнообразных дисперсных частиц как по химическому составу, так и по геометрическим размерам. С целью увеличения полноты сгорания топлив исследователи пытаются закладывать в исходное топливо металл различного размера, прибегают к капсулированию частиц металла. Однако явление агломерации частиц металла на поверхности горения конденсированной фазы в корне меняет дисперсный состав в газовой фазе.

Состояние дисперсной фазы в пламени проще всего можно изучить методом пробоотбора. Через пламя проносятся стеклянные пластины с определенной скоростью, на которые осаждаются частицы. В дальнейшем поверхность пробоотборника подвергается микроскопическому анализу.

Визуальное изучение поверхности пробоотборника с целью определения концентрации частиц в пламени является длительным и утомительным процессом. При этом

идентификация микрообъектов по размерам оказывается наиболее трудоемкой частью работы. Для ускорения анализа дисперсного состава применяются различные приборы, основанные на фотоэлектрическом методе. Они состоят из двух основных блоков: оптической части и электронного устройства. Оптическая часть формирует увеличенное изображение микрообъекта, а электронный блок включает в себя устройство получения информации об объекте и устройство ее обработки (специализированную ЭВМ и устройство выдачи данных) [7], [8].

Целью настоящей работы являются определение среднего размера микрообъектов и установление параметров закона распределения, наилучшим образом описывающего дисперсный состав с помощью ЭВМ.

**Материал и методика исследований.** В работе применялся металлографический микроскоп МИМ-7 с темнопольным освещением объекта исследования. Методика регистрации функции распределения подробно описана в работе [5].

Дисперсные частицы представляются светлыми объектами на темном фоне. В качестве регистрирующего прибора использовалась окулярная приставка к микроскопу с цифровой камерой фирмы «Werberg», имеющей 5-мегапиксельную ПЗС-матрицу. Размеры светочувствительного элемента матрицы равны 2,2 мкм. Оцифрованное изображение объекта вводилось в ПЭВМ через USB-порт и сохранялось в bmp-формате. Программное обеспечение видеокamеры позволяло менять яркость, контрастность и цветность изображения, изменять коэффициент увеличения полученного изображения для просмотра отдельных элементов. Скорость сканирования изображения составляла 2 кадр/с. Сохраненное изображение разбивалось на отдельные элементы по числу пикселей ПЗС-матрицы и составляло 1944 строк по 2592 элемента в каждой строке. Каждый элемент имеет 256 градаций яркости в черно-белом варианте.

Полученные снимки поверхности пробоотборника обрабатывались с помощью специально созданной программы «Particle», написанной в среде «Delphi» [8]. Наиболее приемлемым для обработки является черно-белый вариант изображения. По желанию оператора может обрабатываться только часть изображения, которая вырезана из основного.

Измерение размеров и счет числа частиц являются центральным местом в программе «Particle». Окно-просмотрщик размерами 1×3 пикселя пробегает по отдельной строке изображения. В ходе продвижения по черному фону встречается со светлым пикселем, то есть окно-просмотрщик встречается с краем изображения частицы и обегает частицу по краю. Далее на плоскости создается массив значений координат окна-просмотрщика, позволяющий определить периметр и площадь частицы. Оригинальный метод кодирования граничных точек контура, получивший название цепного кодирования, предложен Х. Фрименом. В его основе лежит принцип соединения соседних точек с прямолинейными отрезками, имеющими горизонтальное, вертикальное или диагональное расположение.

Код допускает довольно простые процедуры преобразования (поворота или перемещения на плоскости) фигуры и вычисления ее метрических характеристик (площади, высоты, длины), которые используются для контроля размеров и формы объектов. Алгоритмы вычисления площади и периметра основываются на принципах дискретной математики.

Если шаг дискретизации  $h$  равен 1, а контур анализируемой фигуры аппроксимируется многоугольником с вершинами в точках  $(x_i, y_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , то

$$S = \left| \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{i+1})(y_i + y_{i+1}) \right|; P = \sum_{i=1}^n \left[ (x_i - x_{i+1})^2 + (y_i - y_{i+1})^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Окно-просмотрщик, возвращаясь в исходную координату, удаляет эту частицу из изображения. После этого продолжает свое дальнейшее продвижение по строке. После просмотра первой строки окно-просмотрщик начинает сканирование следующей строки. Так продолжается до просмотра последней строки изображения. Таким образом, поочередно рассматриваются все частицы изображения. Программа работает достаточно быстро, сканирование всего изображения длится не более 10 с.

В памяти машины остаются данные о числе частиц  $N$ , об их периметре  $P$  и площади  $S$ . По этим данным легко рассчитывается эффективный диаметр  $d_{\text{эф}}$ , соответствующий диаметру круга, площадь которого равна площади проекции частицы. Для оценки формы частицы вводится новый параметр – форм-фактор  $G$ . Он служит показателем степени округлости частицы и рассчитывается как отношение квадрата периметра к площади проекции  $G = P^2/S$ .

Программа позволяет получать сведения об ансамбле частиц в виде функций распределения частиц по периметру, по площади, по эффективному диаметру и по форм-фактору. Если в ансамбле частиц имеются преимущественно круглые частицы, то в функции их распределения по форм-фактору окажется максимум частиц при значении  $G = 12,56$ . Работоспособность программы проверялась по тестовым рисункам изображений частиц.

Для частиц с развитой поверхностью форм-фактор оказывается значительным при фиксированном эффективном диаметре. Однако, как показывает опыт, приведенные выше параметры необходимо рассматривать комплексно и с визуальным наблюдением изображения отдельных частиц. Только в этом случае удастся правильно описать ансамбль частиц.

В качестве примера приведем анализ ансамбля частиц продуктов сгорания модельного состава на основе перхлората аммония (80 %) и полибутадиенового каучука (20 %). Металлический алюминий введен в состав в количестве 15 % сверх 100 %. Первичные частицы металла представляли механическую смесь ультрадисперсной фракции с фракцией частиц размерами  $\sim 12$  мкм. Образец цилиндрической формы диаметром 10 мм сжигался при комнатных условиях. Пронос пробоотборника проводился на высоте 2 см над поверхностью горения.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Увеличенное изображение участка пробоотборника приведено на рис. 1. Видны крупные частицы размерами  $10 \div 25$  мкм, а большинство частиц имеет микронные размеры. На рис. 1 длина черточки соответствует 100 мкм. Общее число частиц, зарегистрированных камерой, равно 1179. Крупные частицы размерами  $10 \div 30$  мкм составляют  $\sim 1,1$  %, а более крупные образования размерами  $\sim 100$  мкм – лишь  $\sim 0,01$  %. Среднее расстояние между частицами –  $\sim 16$  мкм.

Крупные частицы размерами 10 мкм, по всей вероятности, являются «материнскими», то есть вынесенными газовым потоком непосредственно с поверхности горения [5], [6]. Пленка из окиси алюминия, образованная в ходе медленного окисления, сохраняет

свою форму при прохождении высокотемпературной зоны пламени, так как температура плавления окиси алюминия выше температуры пламени. Просматривая такую частицу под большим увеличением, можно увидеть, что внешняя поверхность ее неровная, имеются отдельные чешуйки, частично отошедшие от основной сферы. На поверхности некоторых частиц имеются отверстия в виде жерла. Вероятно, через эти отверстия выходили пары алюминия. На внешней поверхности сферы радиуса  $R$  можно наблюдать осажденные сферические частицы меньших размеров –  $\sim 0,1R$  [4]. Частицы сажи на поверхности пробоотборника не наблюдаются.

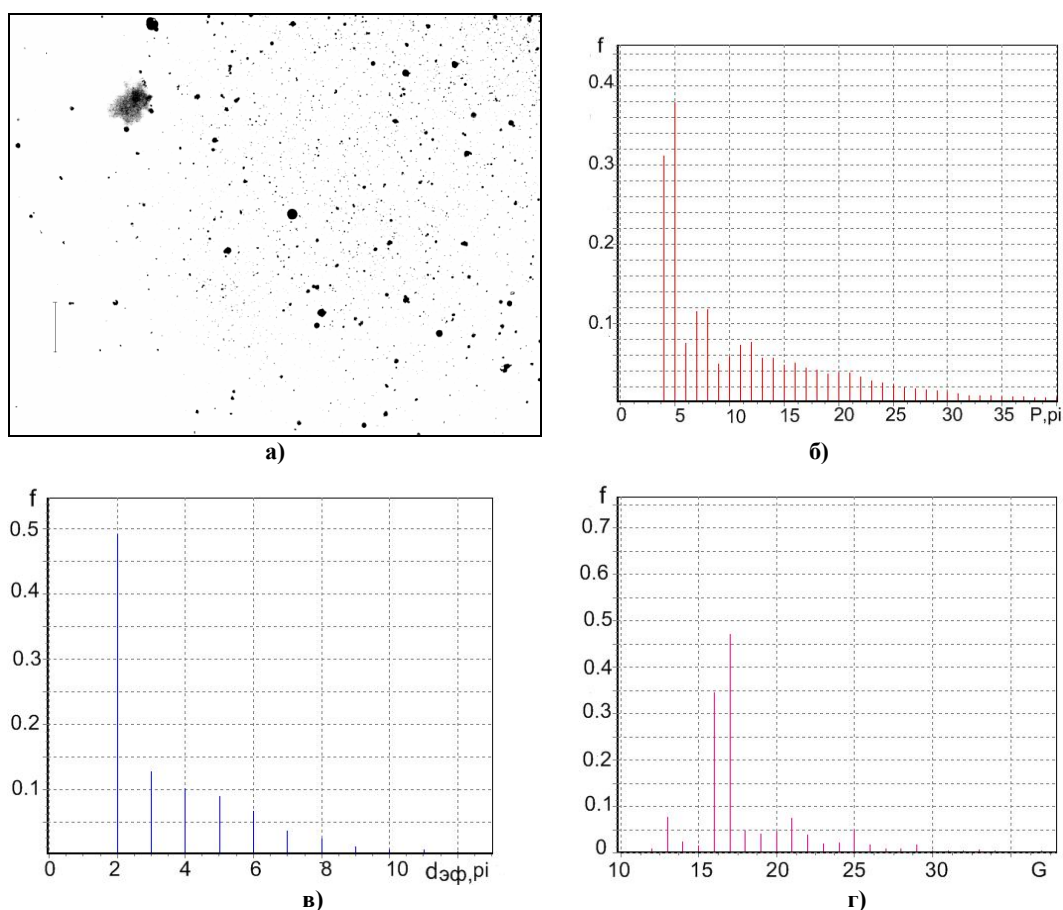


Рис. 1. а – участок пробоотборника (длина реперной линии 100 мкм); функции распределения частиц: б – по периметру, в – по эффективному диаметру, г – по форм-фактору

Функции распределения частиц по выделенным параметрам приведены на рис. 1б, 1в, 1г. Размеры частиц выражены в пикселях. При увеличении микроскопа 1 мкм равен 2 пикселям. Функция распределения частиц по эффективному диаметру имеет максимум при  $d_{эф} = 1$  мкм и с увеличением размеров частиц резко уменьшается. Более крупные частицы диаметром более 10 мкм имеют максимум на уровне 1 %.

Согласно данным, приведенным в табл. 1, распределение частиц правильной формы по форм-фактору можно трактовать по-разному. Наличие частиц сложной формы, состоящих из крупной и более мелких частиц, приводит к сдвигу максимума распределения в сторону увеличения значений  $G$ .

Таблица 1

Значения форм-фактора для правильных фигур

| Фигура | Круг  | Эллипс<br>2:1 | Шестиугольник | Квадрат | Прямоугольник |     |
|--------|-------|---------------|---------------|---------|---------------|-----|
|        |       |               |               |         | 2:1           | 4:1 |
| $G$    | 12,56 | 14,1          | 13,9          | 16      | 18            | 25  |

Нами просчитаны изменения форм-фактора при слиянии двух частиц размерами  $R$  и  $r = 0,1R$  при разных расстояниях между центрами  $OO_1$  от  $0,9R$  до  $1,1R$ . Такие размеры были взяты по результатам визуальных наблюдений под микроскопом. Значения форм-фактора для фиксированных расстояний  $OO_1$  приведены в табл. 2. Последнее значение  $G$  характерно для соприкасающихся частиц.

Таблица 2

Изменение форм-фактора при разных расстояниях между частицами

| $OO_1$ | $0,9R$ | $0,95R$ | $1,0R$ | $1,05R$ | $1,1R$ |
|--------|--------|---------|--------|---------|--------|
| $G$    | 12,56  | 12,79   | 12,95  | 14,56   | 15,05  |

Если на поверхности сферической частицы размерами  $R$  находятся несколько частиц размерами  $r = 0,1R$ , то форм-фактор такого образования также меняется. Расчетные значения  $G$  от числа мелких частиц, находящихся на расстоянии  $OO_1 = R$ , приведены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение форм-фактора от числа частиц

| $N$ | <b>0</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> | <b>5</b> |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $G$ | 12,56    | 12,95    | 13,35    | 13,75    | 14,16    | 14,57    |

Приведенные в таблицах 2, 3 значения форм-фактора в распределении частиц не наблюдаются или таких частиц очень мало.

Агломерированные частицы одинаковых размеров также изменяют значения  $G$  в сторону увеличения. Под микроскопом такие частицы наблюдаются в виде эллипса с перетянутой шейкой. Например, если расстояние между центрами двух сферических частиц будет  $OO_1 = 1,2R$ , то форм-фактор такой частицы равен 16. При увеличении расстояния между ними до  $OO_1 = 1,4R$  форм-фактор становится равным  $G = 16,9$ . В распределении частиц по форм-фактору доля агломерированных частиц одинаковыми размерами составляет от 35 до 47 % (рис. 1г). По всей вероятности, агломерация происходит на поверхности горения состава, но полного слияния частиц с превращением в сферическую частицу большего размера не происходит. В газовой фазе столкновения частиц маловероятны, так как среднее расстояние между ними намного превосходит их собственные размеры.

Таким образом, исследованный ансамбль частиц является сложным и имеет бимодальное распределение частиц по размерам. Основной массе частиц характерны микронные размеры, а доля крупной фракции не превышает 1 %.

Ансамбль частиц в пламени находится в постоянном развитии, и это развитие имеет место как на поверхности горящего состава, так и в самом пламени.

При проведении микроскопического анализа получают выборку объектов разных размеров. Для удобства хранения и обработки информации обычно ее представляют функциональной зависимостью с несколькими параметрами. Как правило, при этом используются нормальный и логарифмически нормальный законы распределения (ЛНЗР) [1]. Однако указанные законы распределения не всегда адекватно описывают распределение объектов по размерам. Поэтому для описания дисперсного состава промышленных порошков и пылей рекомендуется [2] использовать не только ЛНЗР, но и формулы распределения Розина–Раммлера или Годена–Андреева (табл. 4).

Таблица 4

Формулы для описания распределения частиц по размерам

| Распределение   | Формула интегральной кривой распределения   | Формула дифференциальной кривой распределения  | Параметры распределения             |
|-----------------|---|--|-------------------------------------|
| Годена–Андреева | $D(d) = 0,8 \left( \frac{d}{A} \right)^l$   | $f(d) = 0,8lA^{-l} d^{l-1}$  | $A=10,5854$<br>$l=0,1863$           |
| Розина–Раммлера | $D(d) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{d}{B} \right)^A \right]$   | $f(d) = \frac{A}{d} \left( \frac{d}{B} \right)^{A-1} \exp \left[ - \left( \frac{d}{B} \right)^A \right]$ | $A=0,7582$<br>$B=3,6983$            |
| Нормальное      | $D(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^d \exp \left[ - \frac{(d-d_{50})^2}{2\sigma^2} \right] \delta d$ | $f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ - \frac{(d-d_{50})^2}{2\sigma^2} \right]$                | $d_{50}=9,2382$<br>$\sigma=17,6356$ |

Примечание:  $f(d)$  – значение дифференциальной кривой распределения объектов по размерам;  $d$  – размер объектов;  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение.

Таким образом, при анализе дисперсного состава порошков необходимо вначале определить вид функции распределения и только потом – параметры распределения. На практике вид функции распределения определяют с помощью специальных координатных сеток [2], на которые наносят экспериментальные данные. Считается [2], [3], что фракционный состав порошка описывает закон

$$f(d) = B e^{-bd^p} d^{a-1}, \quad (1)$$

на координатной сетке которого график дисперсного состава наиболее близок к прямой линии. Очевидно, что данный метод достаточно субъективен. Здесь  $a$ ,  $b$ ,  $p$  – параметры распределения;  $B$  не является параметром, а находится из условия нормировки. Поэтому предлагается выбор функции распределения осуществлять по минимуму суммы квадратов двухпараметрических неувязки экспериментальной и расчетной интеграль-

ных кривых. При использовании формул для описания выборки возникают проблемы в сопоставлении параметров распределений объектов, описывающихся различными зависимостями.

Известна также трехпараметрическая формула Свенсона–Авдеева [2], которая имеет универсальный характер и позволяет избежать упомянутых трудностей. Данную формулу можно рассматривать как обобщение большинства известных эмпирических и теоретических законов статистического распределения случайных величин. При определенных значениях параметров  $b$ ,  $p$  и  $a$  могут быть получены различные эмпирические уравнения статистического распределения случайной величины. При  $a = p$  из уравнения (1) получается функция распределения Розина–Раммлера; при  $b = 0$  или  $p = 0$  – уравнение Годена–Андреева.

Параметры уравнения (1) не могут быть вычислены аналитически. Это ограничивало ранее практическое применение формулы Свенсона–Авдеева. С появлением мощных вычислительных машин появилась возможность расчета параметров численными методами с достаточной точностью.

Изложенная выше методика обработки изображений была использована в работе [1] для анализа дисперсного состава различных порошков. Статистическая обработка выборок производилась при помощи трех указанных выше уравнений. На основании результатов статистической обработки для описания дисперсного состава порошков магния марок МПФ-2 и МПФ-4 выбран ЛНЗР.

Судя по приведенным снимкам поверхности пробоотборника [1], число частиц, входящих в анализ, небольшое, хотя авторы пытаются объединить результаты расчетов нескольких полей зрения объекта исследования.

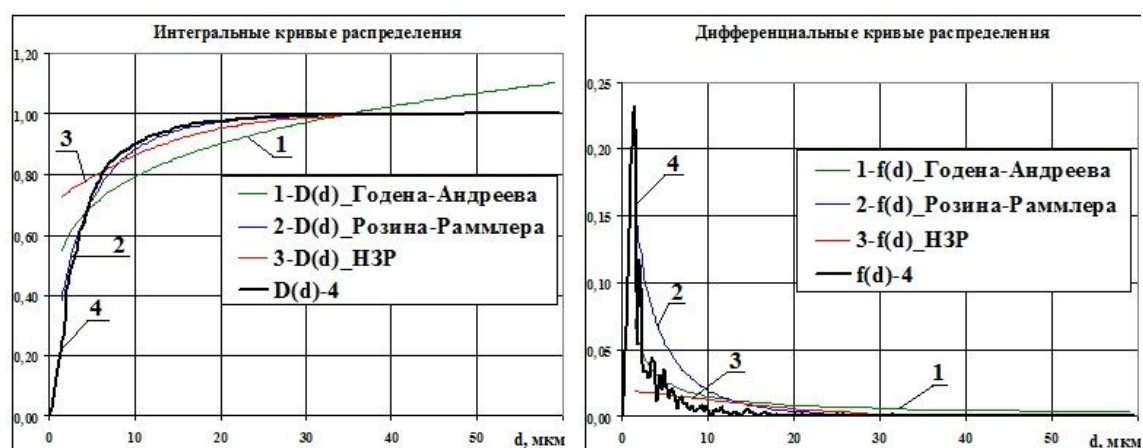


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам

Для получения правильного закона распределения число исследуемых частиц должно быть более 1000. В данной работе также говорится о машинной обработке информации, которая дает возможность судить о форме частиц. Однако такие сведения в данной работе не приводятся. Конечно, частицы фрезерного магния по форме очень разнообразны и нельзя их однозначно описать.

Согласно приведенным в табл. 4 аналитическим формулам подсчитаны параметры распределений пробы, получены соответствующие коэффициенты в формулах (рис. 1а). Результаты расчетов в виде графиков представлены на рис. 2. Расчеты, проведенные по разработанным программам для интегрального и дифференциального распределений, показывают особенности распределений частиц в продуктах сгорания (кривая 4). Распределение Годена–Андреева (кривая 1) расходится с данной зависимостью как для малых, так и крупных размеров. Экспериментальная кривая 4 коррелируется с интегральным распределением Розина–Раммлера (кривая 2), однако дифференциальное распределение имеет расхождение в области размеров частиц –  $d < 20$  мкм. Нормальное распределение (кривая 3) коррелируется с данной зависимостью только для частиц размером более 20 мкм.

Такое расхождение в описании ансамбля дисперсных частиц говорит о том, что в пламени процесс образования дисперсных частиц идет по более сложным законам.

**Резюме.** Исследованный ансамбль частиц является сложным и содержит бимодальное распределение частиц по размерам. Основная масса частиц имеет микронные размеры, а доля крупной фракции не превышает 1 %. Ансамбль частиц в пламени находится в постоянном развитии, и это развитие имеет место как на поверхности горящего состава, так и в самом пламени. Также предложен алгоритм обработки изображений порошков и осуществлена программная реализация численного поиска коэффициентов уравнения Свенсона–Авдеева, позволяющая находить аналитическое выражение функции распределения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Королев, Д. В.* Анализ дисперсного состава микроскопических объектов с использованием ЭВМ / Д. В. Королев, К. А. Суворов // Математические методы в технике и технологиях : сб. трудов XIX Межд. науч. конф. (30 мая – 2 июня 2006 г.). – Воронеж : ВГТА, 2006. – С. 6–12.
2. *Коузов, П. А.* Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей / П. А. Коузов, Л. Я. Скрябина. – Л. : Химия, 1983. – 143 с.
3. *Коузов, П. А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов. – Л. : Химия, 1987. – 264 с.
4. *Ксенофонтов, С. И.* Дисперсные частицы в продуктах горения порохов / С. И. Ксенофонтов, А. Н. Лепав // Вестник Чувашского государственного педагогического университета имени И. Я. Яковлева. – 2012. – № 4 (76). – С. 90–96.
5. *Ксенофонтов, С. И.* Дисперсный состав продуктов сгорания алюминий содержащих составов / С. И. Ксенофонтов, А. М. Порфирьев // Вестник Казанского государственного технологического университета. – Казань : КГТУ, 2010. – № 8. – С. 323–328.
6. *Лепав, А. Н.* Дисперсный состав продуктов сгорания пламен конденсированных систем, содержащих алюминий / А. Н. Лепав, А. М. Порфирьев, С. И. Ксенофонтов // Дисперсные системы : материалы XXIV научной конференции стран СНГ. – Одесса : ОГУ, 2010. – С. 198–199.
7. *Микрокомпьютеры* в физиологии / пер. с англ. ; под ред. П. Фрайзера. – М. : Мир, 1990. – 283 с.
8. *Порфирьев, А. М.* Программа «Частица» [Электронный ресурс] / А. М. Порфирьев, С. И. Ксенофонтов, А. Н. Лепав. – Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 15858. – М. : ИНИИМ, 2010. – 1024 Мбт.