

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ГОРЕНИИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ $Ti+C+xAl_2O_3$

Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский, И.Д. Ковалев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия
numenor@ism.ac.ru

Грануляция исходных порошковых смесей, применяемых для синтеза различных соединений в режиме горения (автоволновой синтез – СВС) показала себя как эффективный прием, позволяющий влиять как на скорость горения и последовательность реакций, протекающих в смеси, так и на фазовый и химический состав продуктов горения [1]. Однако критические явления, которые являются одним из наиболее интересных свойств, присущих процессам горения и, прежде всего, пределы горения для гранулированных смесей, остаются неизученными, а для порошковых смесей малоизученными [2]. Данная работа посвящена установлению закономерностей горения гранулированных и порошковых смесей $Ti+C$ насыпной плотности вблизи пределов распространения пламени и зависимости пределов горения от структуры и способа приготовления исходной смеси. Необходимо отметить, что для гранулированных смесей, в отличие от порошковых, возможны два варианта разбавления. В одном случае разбавитель добавляется в исходную порошковую смесь, из которой впоследствии изготавливаются гранулы одинакового состава. В другом, готовят гранулы двух типов: одни из неразбавленной исходной смеси, а другие из разбавителя. Смешение этих двух типов гранул позволяет получить разбавленную смесь нужного состава. На основе сравнения закономерностей горения шихт, приготовленных различными способами, предполагается выявить роль перколяционных эффектов при горении гранулированных систем, а также их влияние на пределы распространения пламени и состав продуктов горения, что имеет большое значение для решения вопросов пожаровзрывобезопасности при обращении с гранулированными смесями.

В качестве инертного разбавителя был выбран оксид алюминия Al_2O_3 в виде порошка (размер частиц порядка 50 мкм) и крупных частиц (размер частиц порядка 1 мм) (рис. 1). Важно отметить, что средний размер гранул $Ti+C$ был равен 1,2 мм. Выбор данного вещества для разбавления обусловлен, во-первых, тем, что оно в данном случае не принимает участия в химической реакции, а также обладает высокой

температурой плавления (2317 К), которая значительно выше температуры плавления титана (1933 К).

Результаты экспериментов представлены на рисунках 2, 3. По оси абсцисс – массовая доля разбавителя от общей массы смеси, по оси ординат – скорости горения (мм/с).

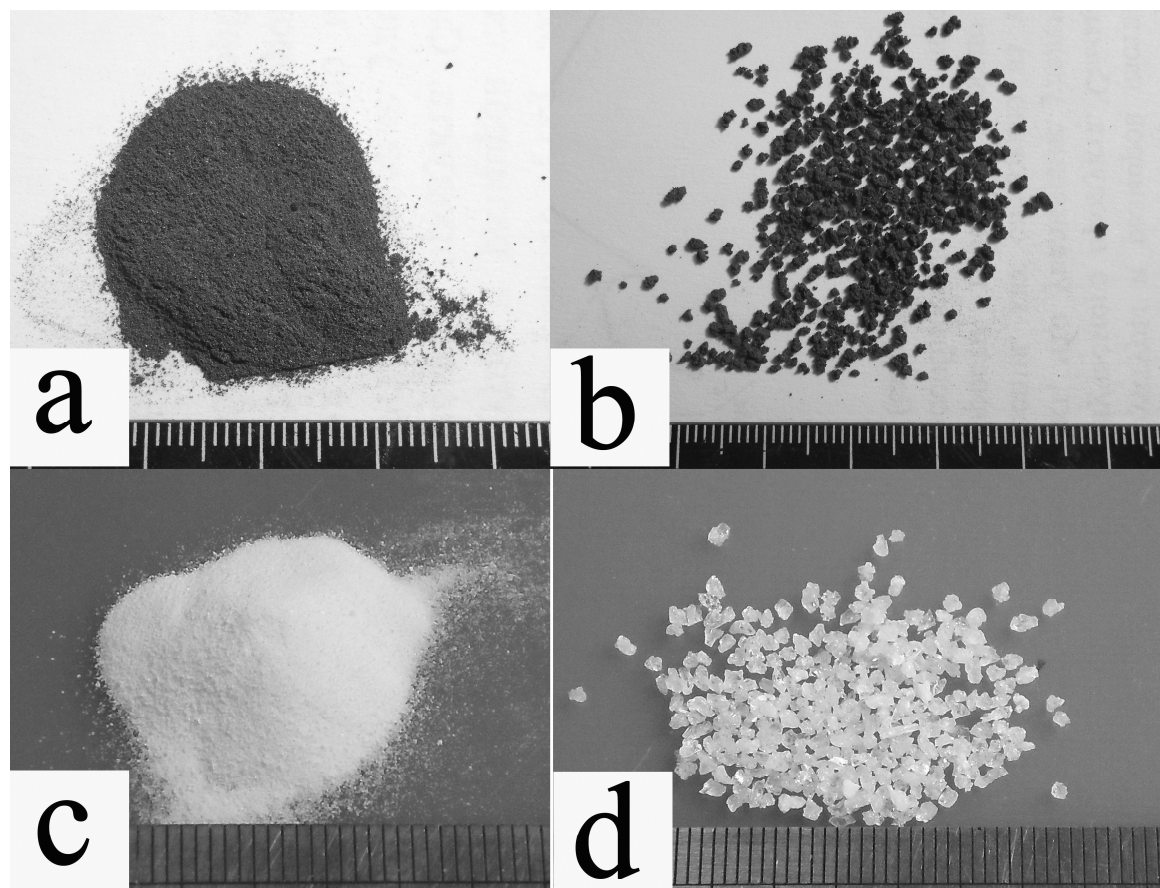


Рис. 1. Фотографии реакционной смеси до (а) и после грануляции (b), а также мелких (с) и крупных частиц разбавителя (d)

Как видно из данных рисунка 2 скорости горения порошковой и гранулированной смеси Ti+C без разбавителя различаются почти в три раза. С увеличением доли разбавителя эта разница уменьшается, а пределы горения по разбавлению порошком Al_2O_3 довольно близки (0.25 для порошковой смеси и 0.35 для гранулированной смеси).

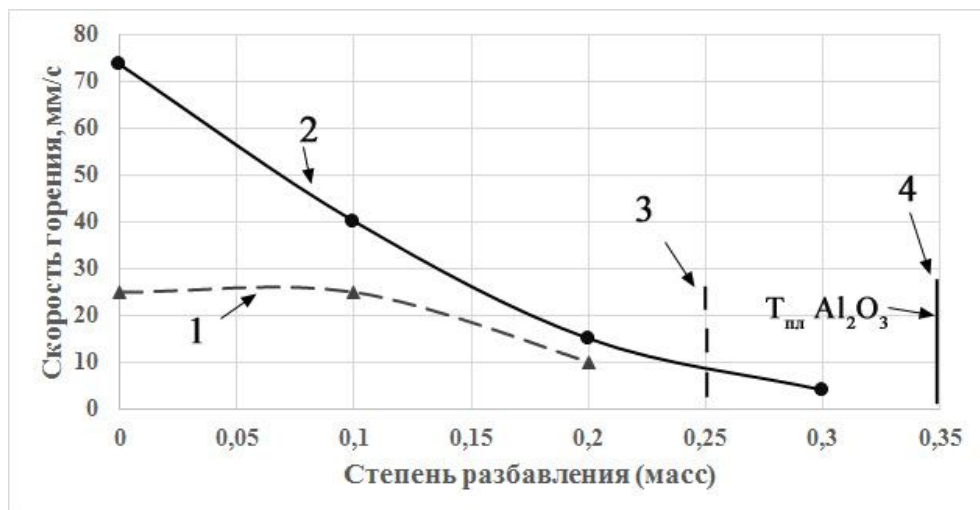


Рис. 2. Зависимости скорости горения порошковых (1) и гранулированных (2) смесей $Ti+C+xAl_2O_3$ от степени разбавления порошком Al_2O_3 . Скорости горения порошковых (1) и гранулированных (2) смесей $Ti+C$ при разбавлении порошком Al_2O_3 ; 3, 4 – концентрационные пределы горения порошковых и гранулированных смесей соответственно.

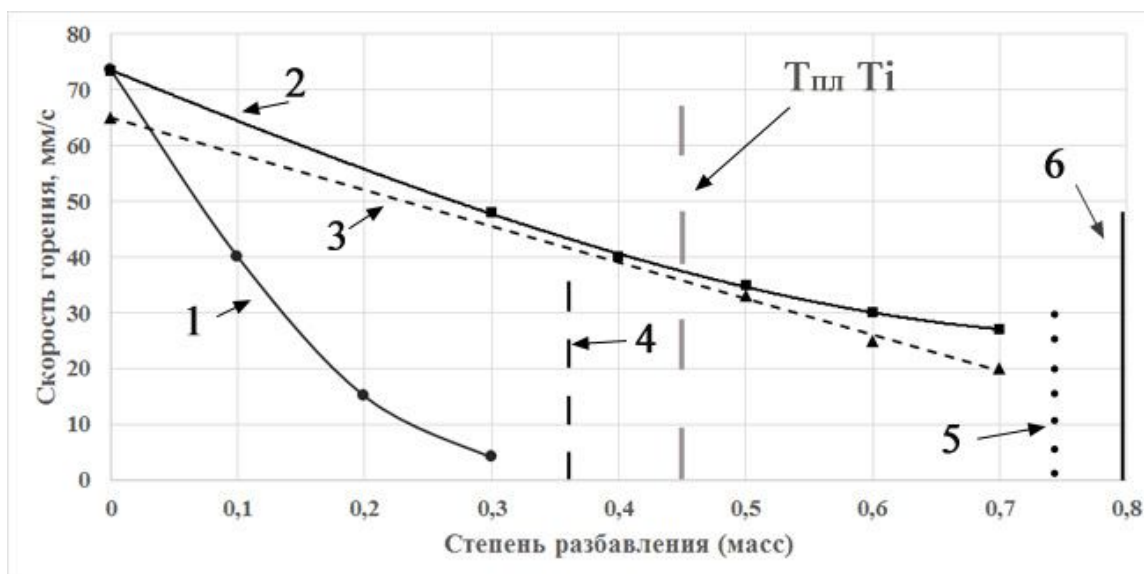


Рис. 3. Зависимость скорости горения гранулированных смесей от степени разбавления порошком Al_2O_3 (1) и крупными частицами Al_2O_3 (2, 3); 4 – предел горения при разбавлении мелкими частицами Al_2O_3 соответственно (совпадает с $T_{пл}(Al_2O_3)$); 5 – предел горения при разбавлении крупными частицами Al_2O_3 , 6 – предел горения, предсказываемый в теоретических работах [3, 4].

Влияние крупного разбавителя на скорость и пределы горения гранулированной смеси кардинально отличаются от разбавления порошком Al_2O_3 . По-видимому, это связано с различным механизмом влияния на скорость горения – мелкий

порошок оксида алюминия влияет как на понижение температуры горения, так и на условия растекания титана (т.е. на микроуровне), а разбавление крупными частицами только на повышение теплоотдачи. Другой причиной разницы во влиянии способа разбавления состоит в том, что из-за большой скорости горения и малой поверхности контакта крупные частицы Al_2O_3 , в отличие от порошка Al_2O_3 , не успевают прогреться в волне горения и поэтому слабо влияют на изменение скорости фронта. В таком случае можно предположить, что достижение предела горения обусловлено не столько теплотерями на нагрев инертных частиц, сколько невозможностью передачи горения от одной гранулы к другой из-за разрыва цепочки непрерывных контактов между горючими частицами, т.е. перколяционным механизмом. Разница в механизме влияния сказалась и на пределах горения. Так при разбавлении крупными частицами он равен 0.75, а мелкими – всего 0.35. В соответствии с теоретическими результатами [5], другим важным признаком реализации перколяционного механизма предела горения является существенное уменьшение степени превращения исходных реагентов при приближении к пределу горения. Проведенный рентгенофазовый анализ продуктов горения смеси разбавленной мелкими частицами показал, что они вплоть до предела горения состоят из карбида титана и оксида алюминия. Заметной разницы между составом продуктов в параллельных опытах вблизи пределов горения не наблюдалось. Отличная картина наблюдается при анализе продуктов горения гранулированной смеси, разбавленной крупными частицами, при разбавлении более 50% в продуктах присутствует значительное количество титана (рис. 4), т.е. имеет место недогорание смеси $Ti+C$. Т.к. можно считать, что если гранулы состава $Ti+C$ загораются, то сгорают с полным превращением, факт недогорания говорит о том, что имеют место перколяционные эффекты – часть гранул попросту не поджигается, что также видно на видеозаписях процесса горения – в ряде экспериментов отсутствует характерный плоский фронт.

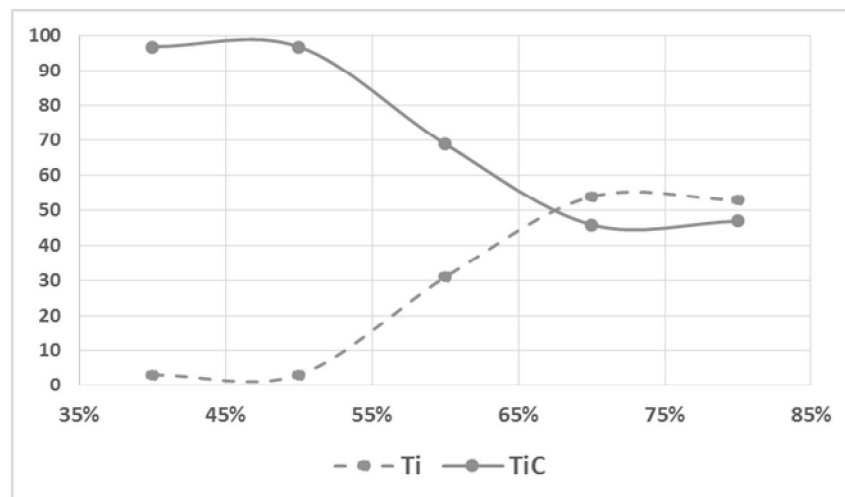


Рис. 4. Содержание карбида титана и титана в продуктах горения при разбавлении крупными частицами Al_2O_3 , по оси ординат – массовые %, оси абсцисс – степень разбавления смеси.

Совокупность полученных результатов позволяет говорить о перколяционном механизме горения в смесях $Ti+C+xAl_2O_3$ вблизи пределов распространения при разбавлении смеси крупными частицами Al_2O_3 и, соответственно, о применимости теории перколяции для описания закономерностей распространения волны горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-03-00694).

Литература

1. B.S. Seplyarskii, A.G. Tarasov, R.A. Kochetkov. Experimental investigation of combustion of a gasless pelletized mixture of $Ti+0.5C$ in argon and nitrogen coflows. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2013, vol. 49, no. 5, pp. 555–562.
2. А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. Твердопламенное горение. Москва, Торус Пресс, 2007, 336 стр.
3. M.D. Rintoul, S.Torquato. Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 1997, vol. 30, pp. 585–592.
4. C.D. Lorenz, R.M. Ziff. Precise determination of the critical percolation threshold for the three dimensional Swiss cheese model using a growth algorithm. *J. Chem. Phys.*, 2000, vol. 114, p. 3659.
5. P.S. Grinchuk. Combustion of heterogeneous systems with a stochastic spatial structure near the propagation limits. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2013, vol. 86, no. 4, pp. 875–877.