

УДК 546.82;562-32;544.427

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ОКСИДА МЕДИ (II) С АЛЮМИНИЕМ И ТИТАНОМ

Ю. М. Михайлов¹, В. В. Алёшин¹, В. И. Вершинников², Т. И. Игнатьева²,
Д. Ю. Ковалёв²

¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, vva@icp.ac.ru

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН
142432 Черноголовка, vervi@ism.ac.ru

Изучено влияние соотношения исходных компонентов на параметры и режимы горения смесей алюминия с оксидом меди. Показано, что при нормальных условиях такие смеси способны устойчиво гореть при содержании оксида меди не менее 30 %. При этом с увеличением содержания оксида меди до стехиометрического соотношения происходит закономерная смена режимов горения: автоколебательный, спиновый, сочетание конвективного и многоочагового, огненный факел и огненный шар. Изучено также влияние соотношения компонентов на горение трехкомпонентных смесей оксидов меди — алюминий — титан, установлены концентрационные области существования четырех основных режимов их горения: автоколебательный, очаговый, огненный факел и огненный шар. Продемонстрировано, что очаговый режим горения таких смесей может существовать в пяти различных формах: спиновый, многоочаговый, сочетание конвективного и многоочагового, многоочаговый с формированием встречного фронта, многоочаговый с периодическим сбросом продуктов горения. В конденсированных продуктах горения смесей оксида меди с алюминием и титаном в зависимости от соотношения исходных компонентов зафиксировано образование меди, интерметаллидов Al_3Ti , Ti_3Al , $CuAl_5Ti_2$ и оксидов Al_2O_3 , TiO_2 , TiO , Cu_2O , Al_2TiO_5 , Cu_3Ti_3O .

Ключевые слова: оксид меди, алюминий, титан, смесь, горение, режимы.

DOI 10.15372/FGV20210506

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано [1], что смеси оксида меди (II) с титаном способны устойчиво гореть в многоочаговом режиме при содержании оксида меди не менее 13 %. Причем в данной системе конвективный режим горения может возникнуть при атмосферном давлении и в отсутствие бронировки. С увеличением содержания оксида меди в исходной смеси до стехиометрического соотношения происходит закономерная смена режимов горения: многоочаговый, многоочаговый с отслоением твердого остатка, конвективный с формированием «отраженного» второго фронта горения, конвективный с образованием расплава, конвективный в форме огненного факела, конвективный в форме огненного шара. В [1] также показано, что линейная скорость горения смесей оксида меди с титаном существенно

зависит от размеров и морфологии частиц порошка титана.

При дальнейшем изучении этой системы было обнаружено, что экспериментальные образцы из смесей оксида меди с титаном характеризуются довольно большой пористостью, несмотря на относительно высокое давление прессования (300 МПа). С увеличением содержания титана в исходной смеси от 24 до 85 % пористость растет от 34.4 до 50.5 %. Это связано с высокой твердостью оксида меди и большой прочностью частиц титана. Предполагалось, что введение в исходную смесь добавки более пластичного металла позволит существенно уменьшить пористость экспериментальных образцов. Для этой цели наилучшим сочетанием свойств обладает порошок алюминия. По сравнению с титаном он имеет значительно меньшую твердость по Бринеллю (710 и 245 МПа соответственно) и меньший предел прочности (256 и 60 МПа соответственно).

Известно, что горение стехиометрической смеси оксида меди с мелкодисперсным порош-

Работа выполнена по теме государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9).

© Михайлов Ю. М., Алёшин В. В., Вершинников В. И., Игнатьева Т. И., Ковалёв Д. Ю., 2021.

ком алюминия протекает с высокой скоростью и напоминает собой взрыв [2]. Реакция сопровождается выделением паров алюминия и меди, что используется для генерации газов [3, 4] или светозвуковых импульсов [5, 6]. Большое внимание уделяется изучению горения термитных смесей, изготовленных из наноразмерных частиц оксида меди и алюминия [7, 8]. Скорость взаимодействия таких компонентов настолько велика, что может инициировать ударную волну [9]. Одной из причин высокой скорости взаимодействия наноразмерного алюминия с оксидом меди является возникновение конвективного режима горения таких смесей [1, 10].

Целью работы было изучение влияния соотношения исходных компонентов на режимы и скорость горения составов трехкомпонентной системы оксид меди — алюминий — титан.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для изготовления опытных образцов использовались оксид меди (II) марки «чда», порошок алюминия марки АСД-4 и порошок титана, изготовленный по технологии магниетермии из рутильной модификации диоксида титана в виде агломератов размером $1 \div 5$ мкм с удельной поверхностью $21.8 \text{ м}^2/\text{г}$ [11]. В качестве зажигательного состава использовали смесь оксида молибдена (VI) марки «чда» и наноразмерного порошка алюминия марки «Alex».

Образцы готовили по следующей общей методике. Исходные компоненты, взятые в необходимом соотношении, смешивали в механическом смесителе при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем из полученной смеси методом глухого прессования на гидравлическом прессе под давлением 500 МПа формировали цилиндрические образцы диаметром 10 мм, высотой около 10 мм и массой около 3 г.

На верхний торец экспериментального образца укладывалась зажигательная таблетка из смеси порошков оксида молибдена и алюминия диаметром 8 мм и массой 0.2 г. Для облегчения инициирования на таблетку насыпали примерно 0.05 г порошка титана. Горение инициировали красным лазером P1650-7 JSHFEI (Китай) мощностью 1000 мВт под углом 30° от торца образца с расстояния 0.5 м.

Видеосъемку процесса горения осуществляли с расстояния 0.3 м видеокамерой FastVideo-400 (ООО «НПО АСТЕК») со скоростью 400 кадр/с при диафрагме 8 и

программируемой экспозиции 10 мс. Время процесса определяли по числу видеок кадров между моментами начала и завершения горения образца.

Экспериментальные образцы с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому, горят на воздухе с образованием яркого пламени, что затрудняет регистрацию самого процесса видеокамерой. В этих случаях образцы сжигали в специальном металлическом реакторе горения [1], а вылетающие из него светящиеся раскаленные продукты горения фиксировали видеокамерой с расстояния 3 м. Время горения определяли по числу видеок кадров между моментами возникновения и исчезновения огненного факела.

Регистрацию рентгеновских дифрактограмм исходных компонентов и продуктов горения в виде суспензии в вазелиновом масле проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). При расшифровке рентгенограмм использовали банк данных Powder Diffraction File (PDF-2).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Предварительные расчеты

Расчетная адиабатическая температура взаимодействия оксида меди с алюминием в стехиометрическом соотношении с образованием меди и оксида алюминия (81.5 % CuO) достигает 2828 К [7]. Эта температура несколько превышает температуры кипения меди (2816 К) и алюминия (2723 К).

По сравнению с титаном взаимодействие алюминия с оксидом меди должно происходить с еще большим выделением энергии в пересчете на массу образца. Однако алюминий обладает почти в два раза меньшей плотностью, чем титан (2.70 и $4.51 \text{ г}/\text{см}^3$ соответственно). По этой причине в пересчете на объем титан несколько превосходит алюминий по выделению энергии в реакции с оксидом меди. Следует также отметить значительно более высокую теплопроводность алюминия по сравнению с титаном (237 Вт/(м·К) и 21.9 Вт/(м·К)) и более низкую температуру плавления (933 и 1941 К соответственно) [12].

Горение смесей оксида меди с алюминием

В результате горения смеси оксида меди с алюминием в стехиометрическом соотношении

Таблица 1

Влияние соотношения компонентов на пористость образца, линейную скорость и режимы горения смесей оксида меди с алюминием

Содержание оксида меди, %	Пористость, %	Скорость горения, мм/с	Режим горения
81 ÷ 65	24 ÷ 25	1 300 ÷ 320	Огненный шар
60 ÷ 42	23 ÷ 24	230 ÷ 110	Огненный факел
40 ÷ 37	23 ÷ 26	36.5 ÷ 22.2	Конвективный, многоочаговый
35 ÷ 32	24 ÷ 26	18.3 ÷ 15.5	Спиновый
30	24	5.6	Автоколебательный

из камеры сгорания вылетает огненный шар диаметром около 150 мм на расстояние около 250 мм, состоящий из раскаленных частиц оксида алюминия и горящих паров меди. Процесс сопровождается громким хлопком, а его длительность соответствует линейной скорости горения образца около 1 300 мм/с (табл. 1). Это значение заметно меньше максимальной скорости горения стехиометрической смеси оксида меди с титаном (1 900 мм/с) [1].

Горение составов с содержанием оксида меди в исходной смеси 60 ÷ 42 % происходит со скоростью 230 ÷ 110 мм/с, сопровождается шипением и формированием огненного факела из горящих паров меди, алюминия и раскаленных частиц жидкого алюминия. Образование огненного факела наблюдалось и при горении смесей оксида меди с титаном [1].

Горение смесей с содержанием оксида меди менее 40 % не сопровождается разлетом продуктов реакции, что дает возможность проводить видеосъемку непосредственно горящего образца. В узком интервале соотношений компонентов (40 ÷ 37 % CuO) вначале происходит высокоскоростное прогорание центральной части образца и затем более медленное проявление множества очагов горения на внешней части образца с видимой скоростью 37 ÷ 22 мм/с. Процесс настолько быстр, что образующиеся расплавленные продукты горения не успевают стечь по боковой поверхности образца, а сразу формируют единую массу расплава, не сохраняющую форму исходного образца.

Горение составов с содержанием оксида меди 35 ÷ 32 % протекает в спиновом режиме (рис. 1), который ранее не наблюдался при горении смесей оксида меди с титаном [1]. Из-за относительно малого тепловыделения расплавленные продукты горения кристаллизуются при остывании, не стекая по боковой поверх-



Рис. 1. Спиновое горение смеси алюминия с 35 % оксида меди

ности, а конденсированный остаток сохраняет форму исходного образца.

Горение экспериментальных образцов вблизи нижнего концентрационного предела (30 % CuO) протекает в автоколебательном режиме с периодом около 0.25 с (рис. 2), который ранее не наблюдался при горении смесей оксида меди с титаном [1]. Конденсированный остаток сохраняет форму исходного образца.

При содержании оксида меди в исходной смеси менее 30 % устойчивого горения не наблюдалось.

Можно констатировать, что в данной системе, в отличие от горения смесей оксида меди с титаном, существуют два новых режима горения — спиновый и автоколебательный, а режимы горения с формированием встречно-

Таблица 2

Влияние соотношения компонентов на пористость, линейную скорость и режимы горения смесей оксида меди с алюминием и титаном

Содержание оксида меди, %	Пористость, %	Скорость горения, мм/с	Режим горения
80 ÷ 62	33 ÷ 35	1 410 ÷ 251	Огненный шар
60 ÷ 42	31 ÷ 34	153 ÷ 42	Огненный факел
40 ÷ 35	32 ÷ 34	90 ÷ 55	Конвективный, многоочаговый
28 ÷ 20	31 ÷ 33	50 ÷ 25	Многоочаговый
20 ÷ 18	31	18 ÷ 5.3	Автоколебательный

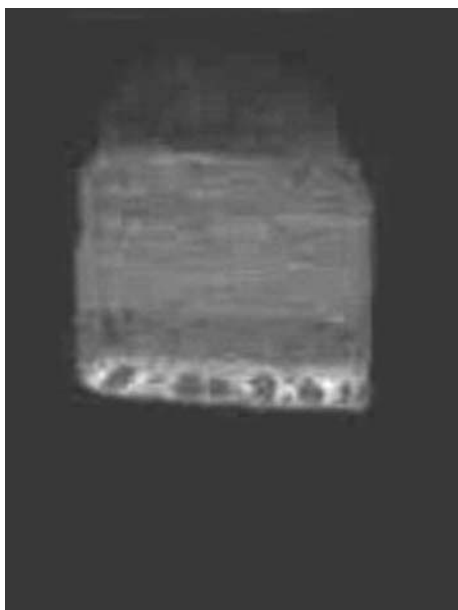


Рис. 2. Автоколебательное горение смеси алюминия с 30 % оксида меди

го фронта и периодическим сбросом сгоревшей части образца отсутствуют. Кроме того, для обеспечения устойчивого горения необходимо более значительное содержание оксида меди в исходной смеси (30 %) по сравнению с горением смесей оксида меди с титаном (13 %). Скорее всего, это связано с относительно более высокой теплопроводностью алюминия, чем у титана, и большими затратами тепла на плавление алюминия в реакционной зоне, температура плавления которого почти в два раза меньше температуры плавления титана.

Горение смесей оксида меди с алюминием и титаном

Процесс горения смесей оксида меди с алюминием и титаном изучался на примере об-

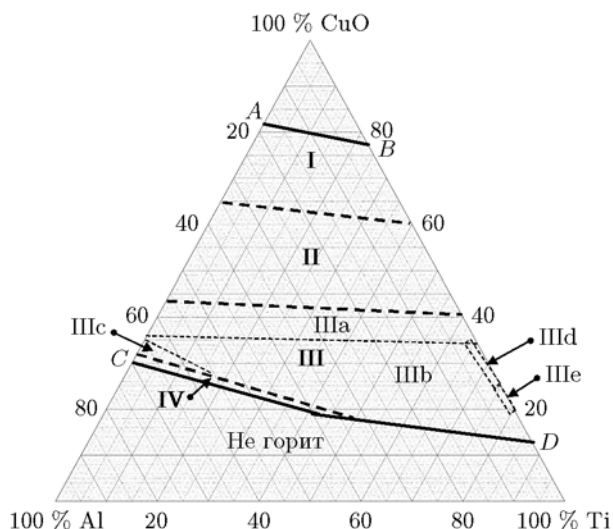


Рис. 3. Режимы горения смесей оксида меди с алюминием и титаном:

I — огненный шар, II — огненный факел, III — очаговый, IV — автоколебательный, IIIa — сочетание конвективного и многоочагового, IIIb — многоочаговый, IIIc — спиновый, IIId — вторичный фронт горения, IIIe — с периодическим срывом продуктов горения с реакционной поверхности, *AB* — стехиометрические составы, *CD* — нижний концентрационный предел горения по оксиду меди

разцов, содержащих алюминий и титан в равных массовых пропорциях. В отдельных случаях проводились дополнительные исследования. Влияние изменения соотношения оксида меди и смеси алюминия и титана на линейную скорость и режимы горения приведены в табл. 2.

С учетом данных табл. 1 и 2, а также результатов, изложенных в статье [1], на графическом изображении трехкомпонентной системы в виде диаграммы Гиббса — Розебома были разграничены области составов, горящих в том или ином режиме (рис. 3). Линия *AB* соответ-

ствует стехиометрическим составам с образованием меди и оксидов металлов. Линия CD соответствует нижнему концентрационному пределу горения по оксиду меди.

Горение смесей оксида меди с титаном и алюминием протекает в четырех основных режимах: огненный шар (I), огненный факел (II), очаговый (III), автоколебательный (IV). В свою очередь, очаговый режим горения в этой системе имеет пять разновидностей: сочетание конвективного и многоочагового режимов с полным расплавлением продуктов горения (IIIa), многоочаговый режим, когда продукты горения сохраняют форму исходного образца (IIIb), спиновый режим с единичным очагом горения (IIIc). Для двухкомпонентной системы оксид меди — титан характерны два режима многоочагового горения: ранее неизвестный режим горения с быстрым формированием вторичного фронта горения, перемещающегося навстречу первичному фронту (IIIд), и режим с периодическим срывом продуктов горения с реакционной поверхности (IIIе) [1].

При горении стехиометрических смесей образующаяся медь испаряется, уносит частицы оксидов алюминия и титана и затем сгорает на воздухе, формируя огненный шар. В случае избытка алюминия и титана при горении таких смесей в режиме огненный шар или огненный факел образующаяся медь и избыток металлов также испаряются или диспергируются и затем сгорают на воздухе, формируя пламя и искры.

В результате горения смесей оксида меди

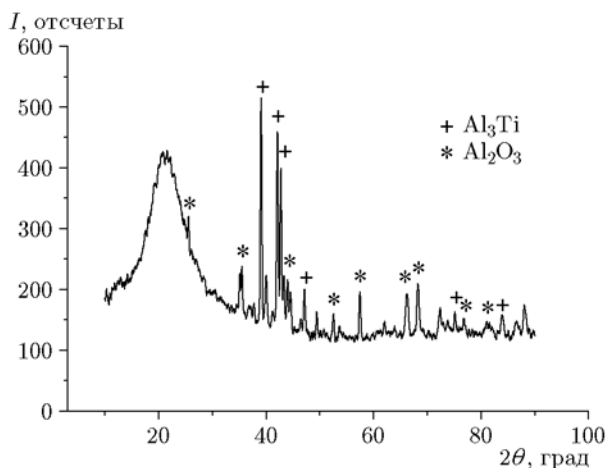


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма горения смеси 35 % оксида меди с 30 % алюминия и 35 % титана

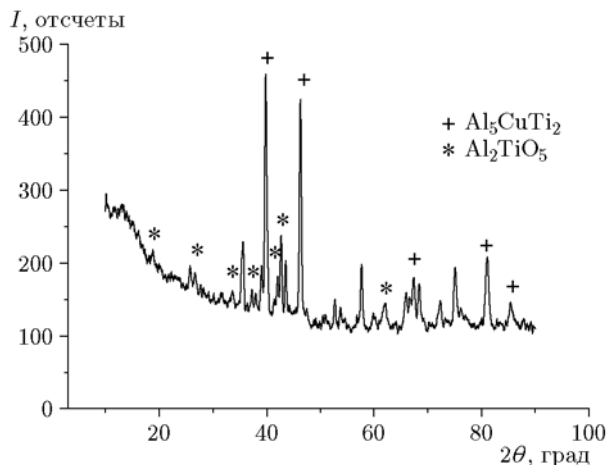


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма горения смеси 20 % оксида меди с 40 % алюминия и 40 % титана

с большим избытком металлов в среде аргона зарегистрировано, кроме оксидов алюминия и титана, образование интерметаллидов (Al_3Ti , Ti_3Al и $CuAl_5Ti_2$), оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , TiO , Cu_2O) и двойных оксидов (Al_2TiO_5 , Cu_3Ti_3O). Так, в результате горения смеси 35 % оксида меди с 30 % алюминия и 35 % титана образующаяся медь испаряется и конденсированные продукты представляют собой смесь оксида алюминия с интерметаллидом (Al_3Ti) (рис. 4), а при горении смеси 20 % оксида меди с 40 % алюминия и 40 % титана образуется смесь двойного оксида (Al_2TiO_5) с интерметаллидом (Al_5CuTi_2) (рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отличительной особенностью горения смесей оксида меди с титаном и алюминием с относительно высокой энергией является выделение большого количества паров металлов. Именно они являются причиной повышенного давления внутри горящего образца. Это, в свою очередь, приводит к возникновению высокоскоростного конвективного режима горения таких смесей. В зависимости от уровня выделяемой энергии и соотношения между жидкой и твердой фазами в реакционной зоне реализуются различные формы конвективного режима горения. К ним относятся образование огненного шара или огненного факела, быстрое расплавление продуктов горения, формирование встречного фронта горения и

в какой-то мере периодический срыв твердых продуктов горения с реакционной поверхности.

При более низком запасе энергии смесей оксида меди с титаном и алюминием конвективный режим не формируется, так как количество и скорость выделяющихся паров металлов невелико. В этом случае в зависимости от возникающих условий в реакционной зоне имеют место многоочаговый, спиновый или автоколебательный режимы горения.

Обращает на себя внимание широкое разнообразие конденсированных продуктов горения трехкомпонентных смесей оксида меди с алюминием и титаном. Вероятно, это связано с тем, что химические потенциалы алюминия и титана относительно кислорода сравниваются при температуре около 1 209 К, а при более высоких температурах титан становится активнее алюминия [13, 14]. Таким образом, состав образующихся продуктов при горении смесей оксида меди с алюминием и титаном зависит не только от соотношения исходных компонентов, но и от конкретных термодимических условий, складывающихся в реакционной зоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При нормальных условиях смеси оксида меди с алюминием способны устойчиво гореть, если содержание оксида меди в них составляет не менее 30 %. С увеличением содержания оксида меди до стехиометрического соотношения происходит закономерная смена режимов горения: автоколебательный, спиновый, сочетание конвективного и многоочагового, огненный факел и огненный шар.

Горение трехкомпонентной системы оксид меди — алюминий — титан ограничено существованием четырех основных режимов: автоколебательный, очаговый, огненный факел, огненный шар. В свою очередь, очаговый режим горения таких смесей имеет пять разновидностей: спиновый, многоочаговый, сочетание конвективного и многоочагового, многоочаговый с формированием встречного фронта и многоочаговый с периодическим сбросом продуктов горения.

В конденсированных продуктах горения смесей оксида меди с алюминием и титаном в зависимости от соотношения исходных компонентов зафиксировано образование меди, интерметаллидов Al_3Ti , Ti_3Al , CuAl_5Ti_2 и оксидов Al_2O_3 , TiO_2 , TiO , Cu_2O , Al_2TiO_5 , $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Ю. М., Алешин В. В., Вершинников В. И., Игнатьева Т. И. Особенности горения смесей оксида меди и титана // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 1. — С. 33–38. — DOI: 10.15372/FGV20180106.
2. Мельников В. Э. Современная пиротехника. — М.: Наука, 2014.
3. Glavier L., Taton G., Ducéré J.-M., Baijot V., Pinon S., Calais Th., Estève A., Djafari Rouhani M., Rossi C. Nanoenergetics as pressure generator for nontoxic impact primers: Comparison of Al/Bi₂O₃, Al/CuO, Al/MoO₃ nanothermites and Al/PTFE // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 5. — P. 1813–1820. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.12.002>.
4. Martirosyan K. S. Nanoenergetic gas — generators: principles and applications // J. Mater. Chem. — 2011. — V. 21, N 26. — P. 9400–9405. — <https://doi.org/10.1039/C1JM11300C>.
5. Дубровская И. Е., Микрюков К. В., Абдуллин И. А. Гранулированные и насыпные составы для генерации звукового импульса // Вестн. Казан. технол. ун-та. — 2010. — № 7. — С. 414–417.
6. Ананьев С. Ю., Долгобородов А. Ю., Янковский Б. Д. Динамика разлета продуктов горения механоактивированной смеси алюминия с оксидом меди // Горение и взрыв. — 2017. — Т. 10, № 4. — С. 81–85.
7. Stamatis D., Jiang X., Beloni E., Dreizin E. L. Aluminum burn rate modifiers based on reactive nanocomposite powders // Propell., Explos., Pyrotech. — 2010. — V. 35, N 3. — P. 260–267.
8. Nicollet A., Lahiner G., Belisario A., Souleille S., Djafari-Rouhani M., et al. Investigation of Al/CuO multilayered thermite ignition // J. Appl. Phys. — 2017. — V. 121, N 3. — 034503. — <https://doi.org/10.1063/1.4974288>.
9. Thiruvengadathan R., Bezmelnitsyn A., Apperson S., Staley C., Redner P., Balas W., Nicolich S., Kapoor D., Gangopadhyay K., Gangopadhyay Sh. Combustion characteristics of novel hybrid nanoenergetic formulations // Combust. Flame. — 2011. — V. 158, N 5. — P. 964–978. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.02.004>.
10. Egan G. C., Zachariah M. R. Commentary on the heat transfer mechanisms controlling propagation in nanothermites // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 7. — P. 2959–2961. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.04.013>.
11. Vershinnikov V. I., Ignat'eva T. I., Aleshin V. V., Mikhailov Yu. M. Fine Ti powders through metallothermic reduction in TiO₂—Mg—Ca mixtures // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2018. — V. 27, N 1. — P. 55–59.

12. **Физические** величины: справочник / Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
13. **Kar A., Mandal S., Rathod S., Ray A. K.** Effect of Ti diffusivity on the formation of phases in the interface of alumina-alumina brazed with $97(\text{Ag}_{40}\text{Cu})_3\text{Ti}$ filler alloy // Proc. of the 3rd Int. Brazing and Soldering Conf. — San Antonio, USA, 2006.
14. **Шморгун В. Г., Слаутин О. В., Евстропов Д. А., Новиков Р. Е.** Фазовый состав и микромеханические свойства покрытий системы Al—Ti—Cu, формируемых при жидкофазном взаимодействии на медных подложках // Вестн. Сиб. гос. индустр. ун-та. — 2015. — Т. 14, № 4. — С. 9–11.

Поступила в редакцию 31.07.2020.

Принята к публикации 28.10.2020.
