

УДК 546.82,562-32;544.427

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ОКСИДА МЕДИ С ТИТАНОМ

Ю. М. Михайлов¹, В. В. Алёшин¹, В. И. Вершинников², Т. И. Игнатьева²¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, vva@icp.ac.ru²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка, vervi@ism.ac.ru

Изучалось влияние физико-химических свойств порошкообразного титана и соотношения исходных компонентов на параметры горения его смесей с оксидом меди. Показано, что линейная скорость горения таких смесей существенно зависит от марки используемого титана. Смесей при нормальных условиях способны устойчиво гореть при содержании оксида меди не менее 13 %. С увеличением содержания оксида меди до стехиометрического соотношения происходит закономерная смена режимов горения: многоочаговый, многоочаговый с отслоением твердого остатка, сочетание конвективного и многоочагового, многоочаговый с образованием расплава, огненный факел и огненный шар. Обнаружено, что в данной системе может возникать конвективный режим горения при атмосферном давлении в отсутствие внешней бронировки.

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

DOI 10.15372/FGV20180106

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что энтальпия горения многих термитных составов намного больше энтальпии распада наиболее энергоемких органических нитросоединений [1]. В то же время широкое их применение в пиротехнике сдерживалось трудностью инициирования, относительно малыми скоростями горения и отсутствием работоспособных газообразных продуктов горения.

В последнее время обнаружено, что использование наноразмерных компонентов термитных составов позволяет существенно улучшить их функциональные свойства [2–4]. Инициировать такие составы значительно легче, а скорость их горения может превышать 1000 м/с. В этих условиях некоторые металлы могут испаряться, создавая, таким образом, рабочее тело. При этом можно добиться возникновения детонационной ударной волны со скоростью распространения до числа Маха $M = 3$ [4]. К существенным недостаткам нанотермитных композиций можно отнести большую трудоемкость их изготовления и повышенную чувствительность к механическим воздействиям.

Известно, что горение некоторых стехио-

метрических термитных смесей на основе оксидов меди также может протекать с большими скоростями и напоминает собой взрыв [5]. Это объясняется малым сродством к кислороду в этих соединениях. Оксиды CuO и Cu_2O характеризуются очень низкими абсолютными значениями стандартной энтальпии образования среди стабильных оксидов металлов — всего -2.04 и -1.23 кДж/г соответственно. При горении их смесей с активными металлами выделяется много тепла и развиваются высокие температуры, а относительно низкие температуры диссоциации этих соединений обуславливают относительную легкость инициирования и высокую скорость горения термитных смесей на их основе. Это свойство стехиометрических составов на основе оксидов меди использовано при разработке устройств для генерации мощных звуковых импульсов [6]. Однако до сих пор в научной литературе почти не встречаются сведения о влиянии физико-химических свойств исходных компонентов и их соотношения на параметры горения таких составов.

В качестве модельной в настоящей работе выбрана система оксид меди — титан. Выбор титана в качестве восстановителя обусловлен, с одной стороны, довольно большой энтальпией его реакции с оксидом меди, а с другой — относительно более высокими температурами плавления и кипения по сравнению с более активными магнием или алюминием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01035офи.м).

© Михайлов Ю. М., Алёшин В. В., Вершинников В. И., Игнатьева Т. И., 2018.

Целью работы было изучение влияния соотношения исходных компонентов и физико-химических свойств титана на параметры горения составов оксид меди — титан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались оксид меди (II) марки «чда», порошок титана марки ПТОМ-1 в виде частиц округлой формы размером $20 \div 40$ мкм, наноразмерный порошок титана (НПК «Передовые порошковые технологии») в виде круглых частиц диаметром $80 \div 110$ нм с удельной поверхностью $13.8 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный методом электровзрыва, и порошок титана, изготовленный по технологии магниетермии из рутильной модификации диоксида титана [7] в виде агломератов размером $1 \div 5$ мкм с удельной поверхностью $21.8 \text{ м}^2/\text{г}$.

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

Образцы с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому, горят с образованием яркого пламени, что затрудняет фиксацию процесса на видеокамеру. Чтобы избежать этого, образцы сжигали в специально изготовленном металлическом реакторе (рис. 1).

Перед опытом экспериментальный образец бронировали писчей бумагой, чтобы уменьшить потери тепла и избежать сплавления продуктов горения с корпусом реактора. Затем образец помещали на керамическую прокладку в камеру сгорания, регулируя винтом его высоту так, чтобы верхний торец был заподлицо с выходным отверстием. На него устанавливалось направляющее сопло диаметром 10 мм для формирования факела продуктов горения. Сопло закреплялось по месту с помощью накладной обоймы.

На верхний торец экспериментального образца укладывалась поджигающая таблетка на основе оксида молибдена (VI) диаметром 8 мм и массой 0.2 г. Для облегчения инициирования на таблетку насыпали примерно 0.05 г порошка наноразмерного титана. Горение инициировали лазером P1650-7 JSHFEI (Китай) с длиной

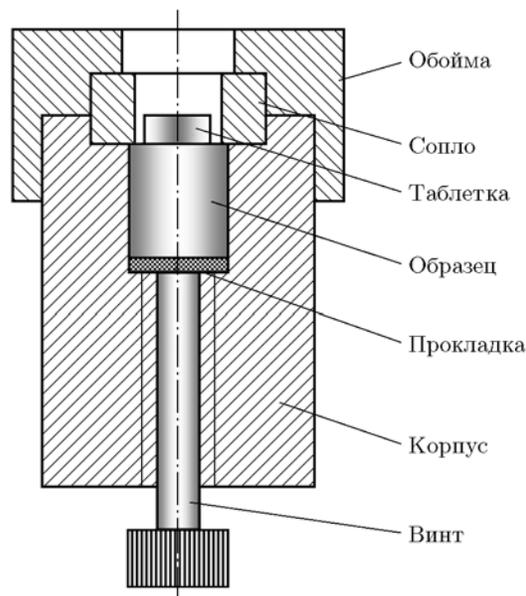


Рис. 1. Схема реактора

волны $\lambda = 650$ нм, мощностью 1 000 мВт с расстояния 0.5 м. Видеосъемка осуществлялась с расстояния 3 м. Время горения фиксировали по видеокдрам между моментами возникновения и исчезновения огненного факела.

В случае горения сильно балластированных составов, когда была возможна непосредственная видеосъемка образца с расстояния около 0.3 м, время процесса определялось непосредственно по видеокдрам начала и конца горения. Для видеосъемки использовалась видеокамера FastVideo-400 (НПО «Астек») со скоростью 400 кадр/с при диафрагме 8 и программируемой экспозиции 10 мс. Удельная поверхность порошков измерялась на приборе Sorbi-M (ЗАО «Мета», Россия).

Термодинамические расчеты проводились с помощью компьютерной программы REAL MBTU им. Н. Э. Баумана.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

Энтальпия стехиометрической реакции оксида меди с титаном (77 % CuO) равна 3 038 кДж/кг, адиабатическая температура горения достигает 3 550 К. Эта температура ниже температуры кипения титана, но гораздо выше температуры кипения меди (2 840.15 К). Именно образованием паров меди, играющих роль рабочего тела, можно объяснить взрывное горение некоторых термитных смесей на основе оксида меди. Кроме меди, в результате

взаимодействия оксида меди с титаном должен образоваться диоксид титана и, вероятно, оксид титана Ti_4O_7 .

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТИТАНА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ

В результате предварительных исследований обнаружено, что скорость горения изучаемых составов существенно зависит от марки используемого титана, т. е. от метода изготовления образцов порошкообразного титана. Для оценки влияния метода изготовления на активность порошков титана была выбрана его смесь с 65 % оксида меди, так как при горении таких образцов в реакторе образуется устойчивый огненный факел, что существенно облегчает измерение длительности процесса.

Горение модельного состава с использованием порошка титана ПТОМ-1 происходит со скоростью около 265 мм/с, сопровождается звуковым хлопком, образованием огненного факела и мелких искр. Если на траектории огненного факела поместить металлическую пластину, на ней оседает тонкая пленка меди с характерной окраской, что указывает на то, что пламя факела состоит из горящих на воздухе паров восстанавливаемой меди. Вылетающие искры состоят из расплавленного избыточного титана и его диоксида.

Замена порошка титана ПТОМ-1 в модельном составе на значительно более мелкодисперсный наноразмерный порошок титана привела к ускорению горения до 584 мм/с, что сопровождалось формированием огненного шара и громким хлопком. Горение модельного состава с порошком титана микронного размера также сопровождается формированием огненного шара и громким хлопком, а скорость горения достигает 731 мм/с. Относительно более высокая активность этого титана по сравнению с наноразмерным порошком, вероятно, объясняется его более развитой поверхностью (21.8 и 13.8 м²/г соответственно).

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ЛИНЕЙНУЮ СКОРОСТЬ И РЕЖИМ ГОРЕНИЯ

В образцах модельных смесей использовался титан микронного размера. Результаты исследований приведены в таблице.

Горение смесей оксида меди с титаном при соотношении компонентов, близком к сте-

Зависимость линейной скорости и режима горения от состава смеси

Содержание оксида меди, %	Скорость горения, мм/с	Режимы горения
80 ÷ 60	1 940 ÷ 330	Огненный шар
60 ÷ 40	330 ÷ 120	Огненный факел
40 ÷ 35	120 ÷ 80	Многоочаговое. Жидкие продукты
35 ÷ 30	>1 500	Многоочаговое. Конвективное
30 ÷ 20	80 ÷ 15	Многоочаговое. Отслаивание твердых продуктов
18 ÷ 13	12 ÷ 6	Многоочаговое

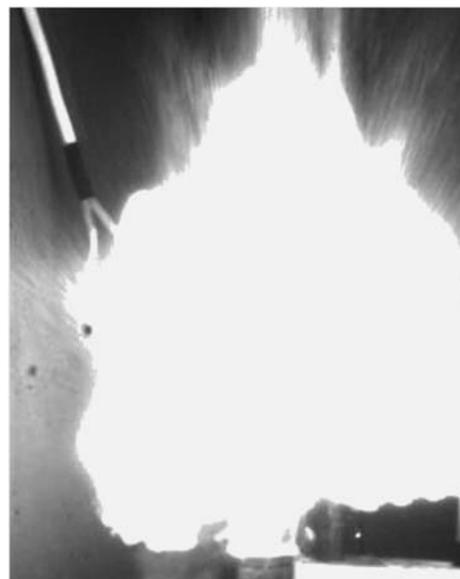


Рис. 2. Горение стехиометрической смеси титана с 77 % оксида меди. Огненный шар

хиометрическому, происходит со скоростью до 1 900 мм/с, сопровождается громким хлопком, образованием огненного шара из горящих паров меди и разлетом мелких искр (рис. 2). Формирование огненного шара, а не факела, как в случае описанного выше модельного состава, по-видимому, связано со спецификой образования воздушных вихрей, увлекаемых высокоскоростным потоком продуктов горения.

При уменьшении содержания оксида меди в исходной смеси до 65 ÷ 40 % горение таких составов происходит со скоростью 330 ÷ 120 мм/с, сопровождается слабым хлопком и формированием описанного выше огнен-



Рис. 3. Горение стехиометрической смеси титана с 50 % оксида меди. Огненный факел



Рис. 4. Горение смеси титана с 35 % оксида меди. Сочетание конвективного и многоочагового режимов

ного факела из горящих паров меди и мелких искр (рис. 3). По-видимому, в данном случае скорости вылетающих продуктов горения недостаточно для формирования огненного шара.

Горение модельных смесей, содержащих менее 40 % оксида меди, не сопровождается разлетом продуктов реакции, что позволяет непосредственно снимать процесс горения. Если содержание оксида меди в исходной смеси меньше 40 %, но больше 35 %, ее горение сопровождается шипением и протекает в многоочаговом режиме со скоростью $60 \div 120$ мм/с. По завершении процесса конечные жидкие продукты реакции застывают в монолитный слиток.

При горении опытных составов с содержанием оксида меди $35 \div 30$ % наблюдалось необычное явление. Через несколько миллисекунд после инициирования горения верхнего торца образца возникал новый фронт горения у нижнего торца, который распространялся вверх по образцу навстречу первому (рис. 4). Вероятнее всего, наблюдаемое явление можно связать с конвективным режимом горения некоторых энергетических материалов в специальных условиях.

Обычно конвективный режим развивается при горении длинных бронированных образцов под давлением [8]. Однако недавно обнаружено [9], что нитрат целлюлозы в сильно балластированных системах способен гореть под давлением в конвективном режиме, но без внеш-

ней бронировки. При этом роль внешней бронировки играет образующийся малогазопроницаемый твердый остаток, затрудняющий отток газов из реакционной зоны фронта горения. По-видимому, в данном случае также имеет место блокирование твердым остатком оттока паров меди из зоны реакции. Кроме того, вероятно, он настолько прочно сваривается с избыточным титаном в исходном составе, что в реакционной зоне возникает значительное избыточное давление, что стимулирует возникновение высокоскоростного режима горения внутри образца. С поверхностных слоев оттоку паров меди ничто не препятствует, поэтому они не затрагиваются первичным процессом скоростного горения и сгорают позднее.

Особенностью изучаемой системы является высокая теплопроводность исходного прессованного состава, содержащего большое количество титана. По этой причине при стационарном распространении фронта горения относительно большое количество тепла из реакционной зоны тратится на прогрев исходного материала. При достижении фронтом конвективного горения нижнего торца образца он встречает значительно менее теплопроводную пористую керамическую подставку. В результате затраты тепла на прогрев исходного материала резко уменьшаются, что вызывает заметное повышение средней температуры у нижнего торца

образца. В свою очередь, это ускоряет сгорание внешних слоев состава в этой зоне по сравнению со средней частью образца, что и наблюдалось на кадрах видеосъемки. Для проверки этого предположения был изготовлен такой же состав с 35 % оксида меди, но к нему было припрессовано 0.5 г порошка титана, который должен был играть роль инертной подложки с высокой теплопроводностью. Действительно, горение такого образца происходило со скоростью около 75 мм/с без формирования второго фронта, что однозначно подтверждает нашу гипотезу. Таким образом, можно констатировать, что процесс конвективного горения распространяется по внутренней части образца со скоростью до 1500 мм/с, не затрагивая внешние слои, которые догорают позднее с видимой скоростью 70 ÷ 120 мм/с.

Горение смесей титана с 30 ÷ 20 % оксида меди сопровождается другим интересным явлением. После сгорания 3 ÷ 6 мм образца со скоростью 20 ÷ 40 мм/с внезапно происходят отслаивание и выброс сгоревшей части состава (рис. 5). Затем данный процесс циклически повторяется до завершения горения у нижнего торца образца. Аналогичный эффект наблюдался при горении системы ниобий — бор [10]. По сравнению с предыдущим случаем при горении такого состава развиваются более низкие температуры. Вероятно, из-за этого механиче-

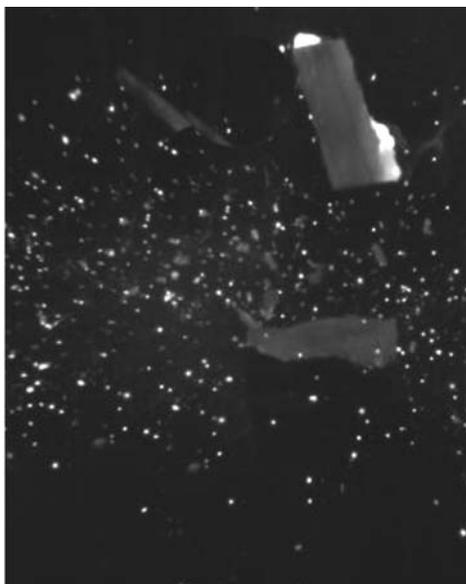


Рис. 5. Горение смеси титана с 25 % оксида меди. Многоочаговый режим с периодическим отслаиванием продуктов горения

ская прочность твердого остатка меньше, что приводит к его отрыву под действием давления паров меди до развития конвективного режима горения. Причем чем больше содержание титана в исходной смеси, тем реже происходит срыв сгоревшей части образца. Факт срыва твердых продуктов с поверхности горения подтверждает предположение о существовании повышенного давления паров меди внутри реакционной зоны конвективного горения.

При содержании оксида меди в исходной смеси 18 ÷ 13 % горение образцов протекает в обычном многоочаговом режиме со скоростью 12 ÷ 6 мм/с. Устойчивое горение модельных образцов становится невозможным при содержании оксида меди в исходной смеси менее 13 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что линейная скорость горения смесей оксида меди с титаном существенно зависит от марки используемого титана.

При нормальных условиях смеси оксида меди с титаном способны устойчиво гореть, если содержание оксида меди составляет не менее 13 %. С увеличением содержания оксида меди до стехиометрического соотношения происходит закономерная смена режимов горения: многоочаговый, многоочаговый с отслоением твердого остатка, сочетание конвективного и многоочагового, многоочаговый с образованием расплава, огненный факел и огненный шар.

Обнаружено, что конвективный режим горения в данной системе может возникать при нормальном давлении в отсутствие внешней бронировки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bockmon B. S., Pantoya M. L., Son S. F., Assay B. W., Mang J. T. Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites // *J. Appl. Phys.* — 2005. — V. 98, № 6. — P. 1–7.
2. Apperson S., Shende R. V., Subramanian S., Tappmeyer D., Gangopadhyay K., Chen Z., Gangopadhyay K., Redner P., Nicholich S., Kapoor D. Generation of fast propagating combustion and shock waves with copper oxide/aluminum nanothermite composites // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — V. 91. — DOI 10.1063/1.2787972.
3. Egan G. C., Sullivan K. T., Olson T. Y., Yong-Jin Han T., Worsley M. A., Zachariah M. R. Ignition and combustion characteristics of

- nanoaluminum with copper oxide nanoparticles of differing oxidation state // *J. Phys. Chem. C*. — 2016. — V. 120. — P. 29023–29029.
4. **Weczorek-Ciurawa K., Oleszak D., Gamrat K.** Mechanochemical synthesis of Cu—Al/Al₂O₃ composite in CuO—Al system under different conditions // *Chem. for Sustain. Develop.* — 2007. — V. 15. — P. 255–258.
 5. **Шидловский А. А.** Основы пиротехники. — М.: Гос. изд-во военной пром-сти, 1954.
 6. **Дубровская И. Е., Абдуллин И. А., Микрюков К. В.** Малогазовые составы для генерации звукового импульса // *Материалы V Всерос. науч.-техн. конф. «Современные проблемы пиротехники»*. — Сергиев Посад: Изд-во «Весь Сергиев Посад», 2009. — С. 136–140.
 7. **Vershinnikov V. I., Ignat'eva T. I., Aleshin V. V., Mikhailov Yu. M.** Fine Ti powders through metallothermic reduction in TiO₂—Mg—Ca mixtures // *Intern. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* — 2018. — V. 27, N 1.
 8. **Сулимов А. А., Ермолаев Б. С.** Квазистационарное конвективное горение в энергетических материалах с низкой пористостью // *Хим. физика*. — 1997. — Т. 16, № 9. — С. 51–72 (Часть 1); Т. 16, № 10. — С. 77–97 (Часть 2).
 9. **Михайлов Ю. М., Алешин В. В., Рузанов С. Н., Леонова В. Н.** Высокоскоростное горение нитрата целлюлозы в балластированных полимерных системах // *Хим. физика*. — 2011. — Т. 30, № 6. — С. 57–60.
 10. **Мержанов А. Г.** Твердопламенное горение. — Черногловка: ИСМАН, 2000. — С. 44.

Поступила в редакцию 11/V 2017 г.
