

УДК 536.46

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА Al—Cu ПРИ НАГРЕВЕ В ВОЗДУХЕ

А. Г. Коротких^{1,2}, А. Б. Годунов¹, И. В. Сорокин¹

¹Томский политехнический университет, 634050 Томск, alextsargodunov@mail.ru

²Томский государственный университет, 634050 Томск, korotkikh@tpu.ru

Использование наноразмерных порошков металлов является перспективным направлением при разработке современных энергетических композиций, благодаря их высокой реакционной способности и интенсивному тепловыделению при контакте с окислителем и горении. Представлены результаты совмещенного ТГ-ДСК анализа нанопорошков алюминия Alex и соединения Al—Cu, полученных методом электрического взрыва проводников, при постоянных скоростях нагрева 2, 4, 20 °C/мин в воздухе в диапазоне температур 30 ÷ 1300 °C. Установлено, что нанопорошки Alex и Al—Cu интенсивно окисляются при нагреве в воздухе до температуры 600 °C за счет диффузии окислителя через пористый оксидный слой Al₂O₃ и возможного образования открытых поверхностей активного металла при фазовом изменении кристаллической решетки оксида металла. Методами Фридмана и Киссинджера — Акахиры — Саноуза получены зависимости энергии активации окисления от степени конверсии (окисленности) наноразмерных порошков металлов. Показано, что энергия активации нанопорошков Alex и Al—Cu зависит от степени конверсии (стадий окисления) и находится в диапазоне 78 ÷ 307 и 99 ÷ 430 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова: термический анализ, температура окисления, скорость нагрева, алюминий, медь, Alex, нанопорошок, оксид металла, энергия активации.

DOI 10.15372/FGV20220204

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и алюминиевые сплавы в виде отдельных частиц и полидисперсных порошковых систем широко исследуются последние 50 лет [1] с целью их практического применения в твердотопливных и гелеобразных композициях для двигательных установок, газогенераторов, в пиротехнических составах и взрывчатых веществах [2]. Такой интерес обусловлен высокой объемной и массовой плотностью энергии, выделяемой при горении наноразмерных порошков (НП). Кроме того, порошки алюминия или его сплавы могут быть использованы в качестве исходного сырья в технологии получения водорода [3, 4]. Особенности горения и окисления сферических частиц Al, связанные с наличием огнеупорного оксидного слоя Al₂O₃ на поверхности и с относительно низкой скоростью окисления микроразмерных частиц алюминия, не позволяют получить существенного

прироста характеристик энергосиловых установок вследствие неполного выделения энергии при высоких скоростях течения газообразных продуктов в камере сгорания двигателя.

Одним из подходов, направленных на увеличение скорости окисления частиц Al, является уменьшение их диаметра до нескольких десятков нанометров и снижение толщины слоя Al₂O₃ при использовании пассивирующих покрытий или добавок других металлов (например, Mg, Ni, Fe) [5–9]. Существуют отработанные технологии получения НП металлов, основанные на электрическом взрыве проводников, плазменном испарении и конденсации частиц [10, 11], которые позволяют изготовить порошковые системы с контролируемым компонентным составом и распределением частиц по размерам. Совершенствование методов получения и пассивации НП металлов способствовало исследованию и разработке новых композиций на основе энергетических материалов [12], в том числе биметаллических и интерметаллических систем [5, 8]. Использование НП алюминия Alex в составе смесевых твердотопливных композиций приводит к снижению времени задержки и

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00588).

© Коротких А. Г., Годунов А. Б., Сорокин И. В., 2022.

температуры зажигания топлива [13], увеличению скорости горения частиц алюминия [14] и оттока газообразных продуктов с поверхности горения топлива за счет существенного уменьшения размера, температуры воспламенения и времени горения частиц металла, увеличения их удельной площади поверхности и реакционной способности [15, 16].

Однако высокое содержание оксида на поверхности наноразмерных частиц Al (до 50 %) [17] и возможное «старение» при хранении в составе твердотопливных композиций, содержащих окислитель, могут привести к снижению концентрации активного металла, суммарного тепловыделения при горении и, как следствие, удельного импульса двигательной установки. Высокая удельная площадь поверхности НП алюминия ($10 \div 50 \text{ м}^2/\text{г}$) способствует снижению реологических характеристик топливных композиций при их изготовлении [18]. Существуют проблемы взрыво- и пожаробезопасности в процессе синтеза НП металла, при обращении с ними и хранении. Металлические НП пирофорны и могут самопроизвольно воспламеняться при контакте с окислительной газовой средой при комнатной температуре [19, 20]. Тем не менее улучшение характеристик воспламенения и полноты сгорания частиц металлического горючего имеет решающее значение в выборе энергетических композиций и горючих.

Недавние исследования, посвященные методам получения и определению характеристик окисления порошков легированного алюминия, подтверждают потенциальную возможность устранения некоторых недостатков порошковых систем на основе алюминия [5, 6, 8]. Для снижения температуры воспламенения частиц и интенсификации горения металлического горючего возможно применение покрытий легковоспламеняемыми металлами, например магнием, никелем, титаном. Так, механоактивированный сплав Al—Mg имеет более низкую температуру воспламенения и высокую реакционную способность в сравнении с порошком алюминия или сплавом Al—Mg (магналий) [5]. Механические смеси алюминия с магнием при горении снижают размер частиц-агломератов в сравнении с частицами магналия. Известно, что никель при повышенных температурах окисляется быстрее, чем алюминий, что обеспечивает дополнительный тепловой поток, способствующий более быстрому прогреву и вос-

пламенению частиц алюминия на ранних стадиях. В работе [7] показано, что воспламеняемость механоактивированного порошка, состоящего из биметаллических частиц Al—Ni, значительно повышается. Биметаллический порошок воспламеняется и самопроизвольно горит в воздухе и углекислом газе, а алюминиевые частицы, поверхности которых покрыты слоем никеля (10 %), могут воспламеняться и гореть в азоте.

В работе [8] установлено, что НП Al—Ni, полученный методом электрического взрыва проводников, с концентрацией никеля $10 \div 45 \%$ содержит интерметаллические фазы, образованные в результате реагирования алюминия и никеля. Такие интерметаллические фазы медленно окисляются, что делает порошковую систему менее привлекательной для использования в энергетических композициях. Отмечается, что НП Al—Ni с содержанием никеля 5 % проявляет низкую чувствительность к электростатическому разряду.

Цель работы — исследование характеристик и определение кинетических параметров окисления нанопорошков алюминия Alex и Al—Cu, полученных методом электрического взрыва проводников [21, 22], при нагреве в воздухе.

ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛА

С использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA III, снабженного анализатором энергодисперсионной системы, изучена морфология поверхности и структура частиц исследуемых НП алюминия Alex и соединения Al—Cu. На основе проведенных анализов определены морфологические особенности поверхности, элементный состав и счетное распределение частиц по размерам, рассчитаны средние диаметры и удельная площадь поверхности частиц. Полидисперсные НП Alex и Al—Cu состоят из сферических частиц диаметром $30 \div 300 \text{ нм}$ (рис. 1), покрытых оксидным слоем. Отдельные наноразмерные частицы образуют крупные частицы-агломераты размером несколько десятков микрометров. Методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа в сочетании с кремниевым рентгеновским дрейфовым детектором измерены элементный

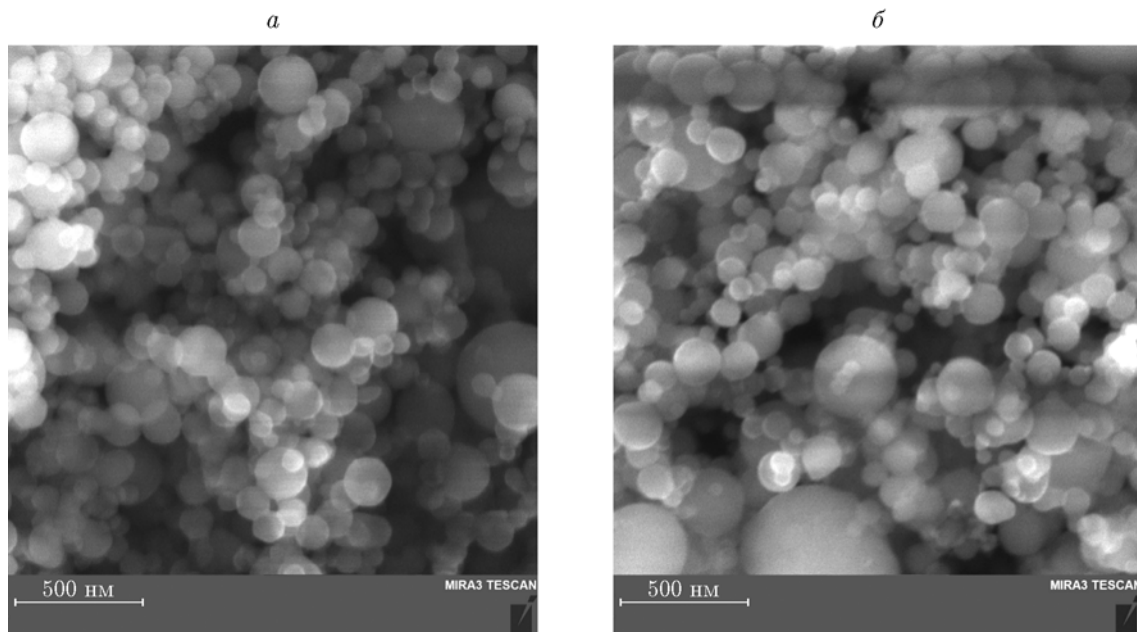


Рис. 1. СЭМ-фотографии наноразмерных порошков Alex (а) и Al—Cu (б)

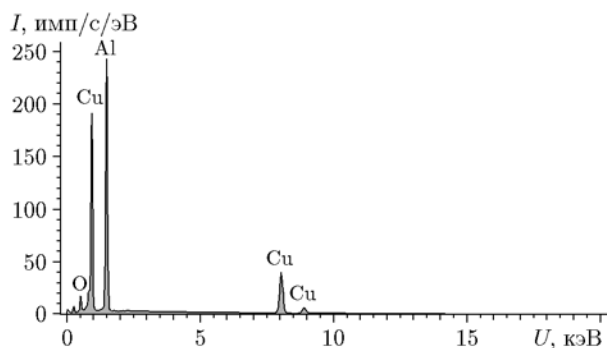


Рис. 2. Элементный состав частиц НП Al—Cu

состав (рис. 2) и пространственное распределение компонентов (рис. 3) на анализируемой площадке размером 2×2 мкм в НП Al—Cu. Измерение выполнялось в нескольких местах образца, чтобы получить осредненные значения концентрации алюминия, меди и кислорода в объеме НП. Согласно данным сертификата производителя (ООО «Передовые порошковые технологии») содержание оксида Al_2O_3 в НП алюминия Alex, пассивированного воздухом, составляет $\approx 10\%$ и зависит от условий и срока хранения порошка. Начальное содержание оксида металла в НП Al—Cu рассчитывалось исходя из измеренного массового содержания кислорода на поверхности частиц (табл. 1), а также из рентгенодифракционных данных экспериментов [22] об отсутствии фа-

зы соединения CuO в оксидном слое частицы при комнатной температуре. В результате установлено, что расчетное содержание оксида Al_2O_3 в НП Al—Cu составляет $\approx 12.9\%$, что немного превышает паспортное значение для НП Alex.

По нескольким полученным СЭМ-фотографиям НП Alex и Al—Cu построены гистограммы счетного распределения частиц по диаметру с шириной интервала 36 и 30 нм соответственно, которые хорошо описываются функцией Гаусса:

$$f(D) = 3.8 \cdot 10^{19} D^{14.3} \exp(-121D), \quad (1)$$

для Al—Cu

$$f(D) = 1.6 \cdot 10^{28} D^{20.6} \exp(-178D), \quad (2)$$

где D — диаметр частиц, $f(D)$ — дифференциальная функция счетного распределения частиц, мкм^{-1} .

Для определения средних диаметров частиц НП металла использовалась формула

$$D_{kl} = \left(\int_0^\infty D^k f(D) dD / \int_0^\infty D^l f(D) dD \right)^{1/(k-l)}, \quad (3)$$

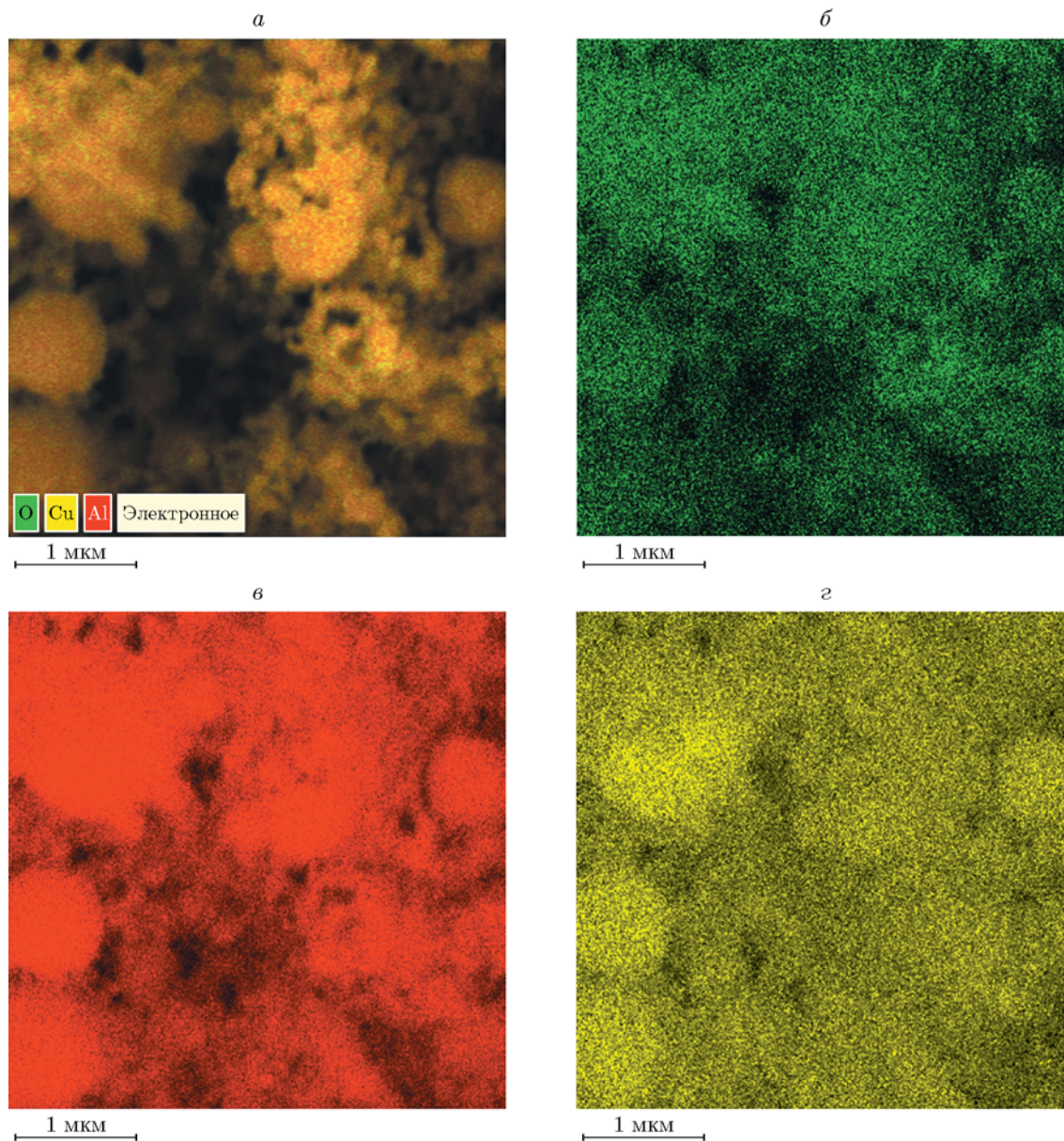


Рис. 3. Данные анализатора энергодисперсионной системы по порошку Al—Cu (а) и по отдельным элементам: O (б), Al (в), Cu (г)

где k, l — целые числа, означающие порядок момента функции распределения.

Из уравнения (3) определены средние диаметры частиц, которые обобщенно характеризуют полидисперсную систему: D_{10} — среднеарифметический диаметр, D_{32} — средний объемно-поверхностный диаметр (Саутера), D_{43} — среднемассовый диаметр (Де Брукера).

Кроме того, для оценки дисперсности порошковых систем используются характерные диаметры $D_{0.1}$, $D_{0.5}$ и $D_{0.9}$, которые соот-

ветствуют суммарной доле 10, 50 и 90 % частиц (по объему или массе) от общего количества частиц в порошке. Диаметр $D_{0.5}$ называется медианным. Значения диаметров $D_{0.1}$, $D_{0.5}$ и $D_{0.9}$ частиц исследуемых НП Alex и Al—Cu, определенные по интегральной функции счетного распределения частиц, представлены в табл. 2.

Определены значения параметра SPAN [23, 24], который характеризует ширину дифференциальной функции счетного распределения частиц для порошковых систем. Чем выше

Таблица 1
Элементный состав НП Al—Cu

Номер опыта	Без учета и с учетом O ₂	Массовое содержание, %		
		Al	Cu	O
1	Без кислорода	53.9	46.1	—
	С кислородом	50.25	43.55	6.2
2	Без кислорода	56.5	43.5	—
	С кислородом	51.9	40.6	7.5
3	Без кислорода	52.9	47.1	—
	С кислородом	49.4	44.6	6.0
4	Без кислорода	52.5	47.5	—
	С кислородом	49.3	45.1	5.6
5	Без кислорода	51.9	48.1	—
	С кислородом	49.0	45.8	5.2
Среднее значение	Без кислорода	53.5	46.5	—
	С кислородом	50.0	43.9	6.1

значение параметра, тем шире диапазон распределения частиц по диаметрам:

$$\text{SPAN} = \frac{D_{0.9} - D_{0.1}}{D_{0.5}}. \quad (4)$$

Удельную площадь поверхности частиц рассчитывали по формуле [25]

$$S_p = \frac{6}{D_{32}\rho_{\text{Me}}}, \quad (5)$$

где ρ_{Me} — плотность частицы металла.

В расчете плотности биметаллических частиц для НП Al—Cu использовались измеренные значения среднемассового содержания элементов без учета кислорода (см. табл. 2). Плотность биметаллической частицы рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{Al—Cu}} = \frac{(m_{\text{Al}}/m_{\text{Cu}} + 1)\rho_{\text{Al}}\rho_{\text{Cu}}}{(m_{\text{Al}}/m_{\text{Cu}})\rho_{\text{Cu}} + \rho_{\text{Al}}}, \quad (6)$$

где m_{Al} , ρ_{Al} — массовая доля и плотность алюминия, m_{Cu} , ρ_{Cu} — массовая доля и плотность меди.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛА

Исследование характеристик окисления НП Alex и Al—Cu проводилось на совмещенном ТГ-ДСК термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter Netzsch (Германия) при скоростях нагрева 2, 4 и 20 °С/мин и постоянном объемном расходе воздуха и аргона в печи 150 и 20 мл/мин. Нагрев образцов осуществлялся в керамических (Al₂O₃) тиглях в диапазоне температуры 30 ÷ 1200 °С. С использованием полученных экспериментальных данных термogravиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены изменения массы, температуры начала, окончания и интенсивного окисления НП Alex и Al—Cu, а также удельные тепловые потоки Q (экзо- и эндотермических процессов) в зависимости от температуры. Полученные данные представлены на рис. 4. Погрешность измерения температуры и удельной теплоты реакции в измерении составляла не более 1 % и 15 % соответственно.

Согласно данным [26, 27] при нагреве частиц НП алюминия в окислительной среде процесс окисления проходит четыре основные стадии. При нагреве до температуры 550 °С отмечается незначительное увеличение массы образца за счет накопления на поверхности частиц аморфного оксидного слоя, имеющего рыхлую, пористую структуру и покрывающего всю поверхность сферической частицы активного металла. На данной стадии лимитирующей химической реакцией является окисление активного алюминия за счет диффузии окислителя через оксидный слой. На второй стадии происходит резкое увеличение скорости окисления металла за счет фазового перехода аморфного оксида в γ -Al₂O₃ и увеличения его плотно-

Таблица 2
Средние диаметры и удельная площадь поверхности частиц НП Alex и Al—Cu

Порошок	Диаметры, нм						S_p , м ² /г	SPAN	ρ_{Me} , г/см ³
	$D_{0.1}$	$D_{0.5}$	$D_{0.9}$	D_{10}	D_{32}	D_{43}			
Alex	78	125	201	125	142	150	15.6	0.98	2.7
Al—Cu	86	124	120	124	136	143	11.0	0.84	4.0

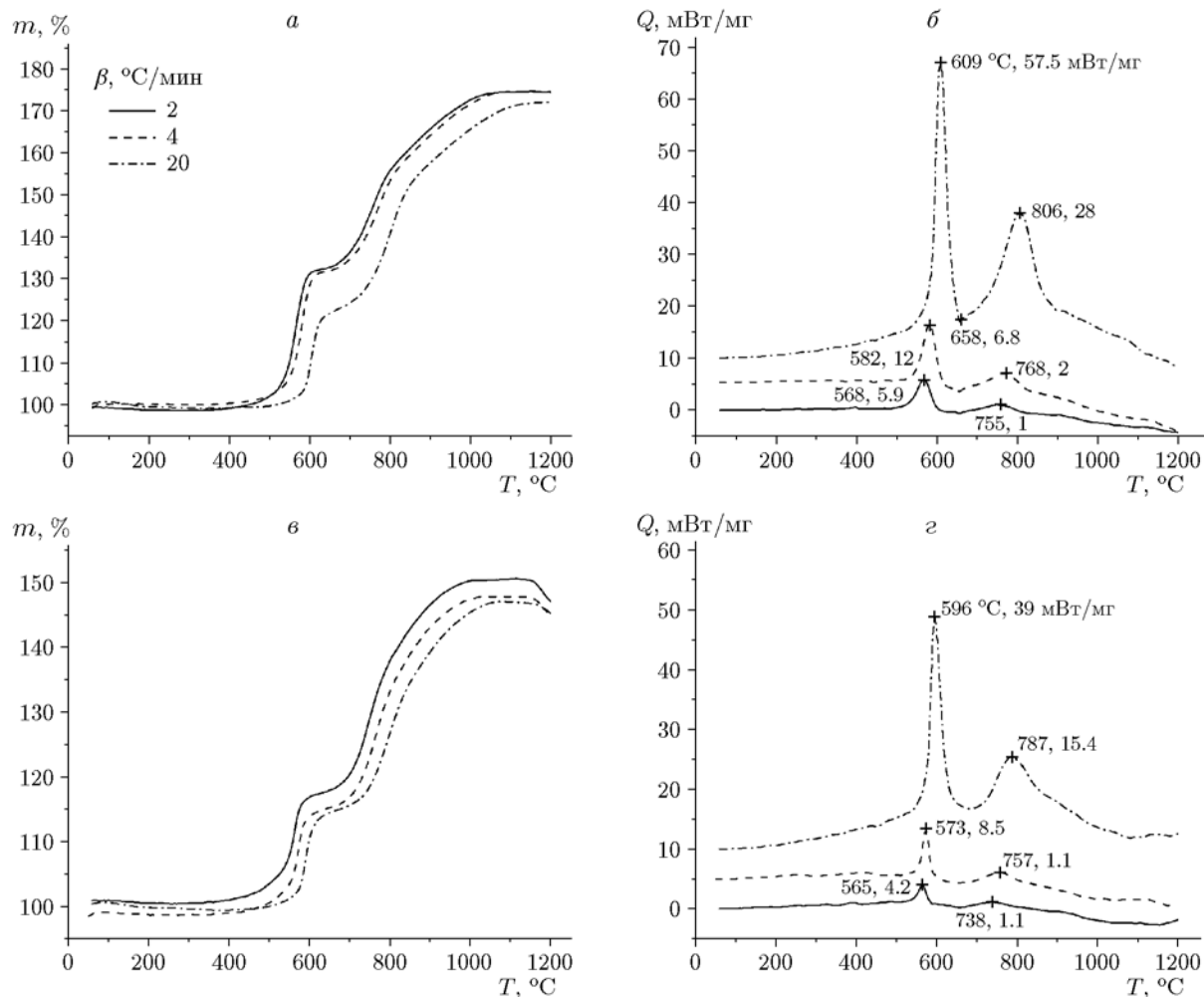


Рис. 4. Данные ТГ- и ДСК-анализа нанопорошков Alex (а, б) и Al—Cu (в, г) при различных скоростях нагрева:

(б, г): первая цифра около кривых — температура T , вторая — удельный тепловой поток Q

сти на $\approx 20\%$, а также за счет образования открытых участков поверхности реакционноспособного алюминия. На данной стадии скорость окисления частиц Al является максимальной. В процессе эндотермического плавления ядра алюминия ($\approx 660^\circ\text{C}$) скорость окисления образца замедляется. Последующее образование и увеличение толщины оксидного слоя и, соответственно, массы частиц порошка вызвано увеличением скорости диффузии и сопровождается фазовыми переходами оксидного слоя от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. На завершающей стадии при температуре $\approx 1000^\circ\text{C}$ скорость реакции окисления алюминия значительно замедляется за счет накопления оксида на поверхности и характерного для финальной стадии перехода фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Полученные в работе данные ТГ и ДСК показали, что в зависимости от скорости нагрева в печи максимальный экзотермический пик энергосвечения для НП Alex наблюдается в диапазоне температуры $568 \div 609^\circ\text{C}$ и обусловлен высокой скоростью диффузии окислителя через пористый оксидный слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и возможным образованием открытых участков активного алюминия. На данном этапе скорость окисления алюминия максимальна. Отметим, что максимальный удельный тепловой поток (экзотермического пика) увеличивается от 5.9 до 57.5 Вт/г при возрастании скорости нагрева образца от 2 до 20 °C/мин. При плавлении ядра Al скорость реакции окисления НП снижается за счет поглощения тепла и накопления оксида на поверхности частиц. При по-

Таблица 3

Параметры окисления НП Alex и Al—Cu при скоростях нагрева $2 \div 20$ °C/мин

Параметр	Значения	
	Alex	Al—Cu
$T_{on}, ^\circ\text{C}$	$530 \div 587$	$546 \div 577$
$T_{peak1}, ^\circ\text{C}$	$568 \div 609$	$565 \div 596$
$T_{peak2}, ^\circ\text{C}$	$755 \div 806$	$738 \div 787$
$T_{end}, ^\circ\text{C}$	$1\,040 \div 1\,130$	$970 \div 1\,064$
$v_{ox}, \text{мкг/с}$	$7.6 \div 69.5$	$0.07 \div 0.80$
$v_{max}, \text{мкг/с (при } T, ^\circ\text{C)}$	$1.0 (568) \div 10.0 (605)$	$0.64 (565) \div 7.69 (590)$
$\Delta H_1, \text{Дж/г}$	$6\,623 \div 7\,980$	$1\,829 \div 3\,076$
$\Delta H_2, \text{Дж/г}$	$1\,512 \div 2\,706$	$2\,118 \div 6\,312$
$\Sigma\Delta H, \text{Дж/г}$	$7\,230 \div 10\,690$	$5\,466 \div 8\,100$
$\Sigma\Delta m, \%$	$72 \div 78$	$45 \div 48$

Примечания. Здесь T_{on} , T_{end} — температуры начала и окончания окисления; T_{peak} — температура, соответствующая максимальному удельному тепловому потоку (1-го и 2-го пиков); v_{ox} , v_{max} — средняя и максимальная скорость окисления в диапазоне $T_{on} \div T_{end}$; ΔH_1 , ΔH_2 — удельная теплота окисления первого и второго пиков; $\Sigma\Delta H$ — суммарная удельная теплота реакций; $\Sigma\Delta m$ — суммарный прирост массы.

следующем увеличении температуры нагрева в печи до $755 \div 806$ °C появляется второй экзотермический пик, который по своим значениям намного ниже первого пика (от 1 до 28 Вт/г в зависимости от скорости нагрева), что, как отмечалось ранее, вызвано фазовыми переходами кристаллической структуры Al_2O_3 и растрескиванием оболочки за счет создаваемого расплавом избыточного давления. При температуре нагрева $\approx 1\,040 \div 1\,130$ °C прирост массы образца НП Alex стабилизируется и составляет $\approx 72 \div 78$ % от начальной массы навески.

Кинетика окисления НП Al—Cu имеет сходный характер с Alex, так как биметаллические наночастицы Al—Cu изначально имеют аморфный оксидный слой, состоящий из Al_2O_3 . При нагреве до $565 \div 596$ °C присутствует экзотермическая реакция окисления металла с максимальным удельным тепловым потоком 39 Вт/г, что меньше потока НП Alex на $40 \div 47$ %. Присутствие меди в составе НП Al—Cu снижает суммарное удельное выделение тепла при окислении металлов в первом пике ΔH_1 на $52 \div 71$ % и, как следствие, уменьшает скорость реакции окисления образца (табл. 3). При нагреве НП Al—Cu до температуры $738 \div 787$ °C максимальный удель-

ный тепловой поток второго пика составляет 15 Вт/г, что на 82 % меньше, чем у НП Alex. Данные ДСК показали, что при температуре ≈ 660 °C отсутствует эндотермический пик плавления алюминия, который сглаживается за счет дополнительного тепловыделения при окислении меди и образования интерметаллидных фаз и сложного оксида алюминия и меди. Суммарное увеличение массы НП Al—Cu составляет $45 \div 48$ % от начальной массы навески.

Таким образом, данные ТГ- и ДСК-измерений показали, что НП Alex и Al—Cu интенсивно окисляются в воздухе при нагреве до 600 °C, за счет диффузии окислителя через пористый оксидный слой с последующим плавлением металла. При этом температура начала окисления Al—Cu меньше, чем у Alex, при одинаковых условиях нагрева. С другой стороны, температура интенсивного окисления Al—Cu также ниже на $3 \div 15$ °C, чем у Alex. Однако удельная теплота окисления первого экзотермического пика и суммарная удельная теплота реакций НП Al—Cu меньше соответственно на $52 \div 71$ и 24 % за счет меньшего содержания активного Al в частицах, который вносит наибольший вклад в тепловой эффект реакций.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛА

С использованием полученных данных ТГ-анализа определены зависимости энергии активации от степени конверсии (рис. 5) с применением двух независимых методов: дифференциального (Фридмана) и интегрального (Киссинджера — Акахиры — Саноуза, КАС) [28], основанных на уравнениях

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{\alpha, i} \right] = \ln(f(\alpha)A_\alpha) - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha, i}}, \quad (8)$$

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha, i}^2} \right) = \ln \left(\frac{g(\alpha)}{A_\alpha} \right) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha}, \quad (9)$$

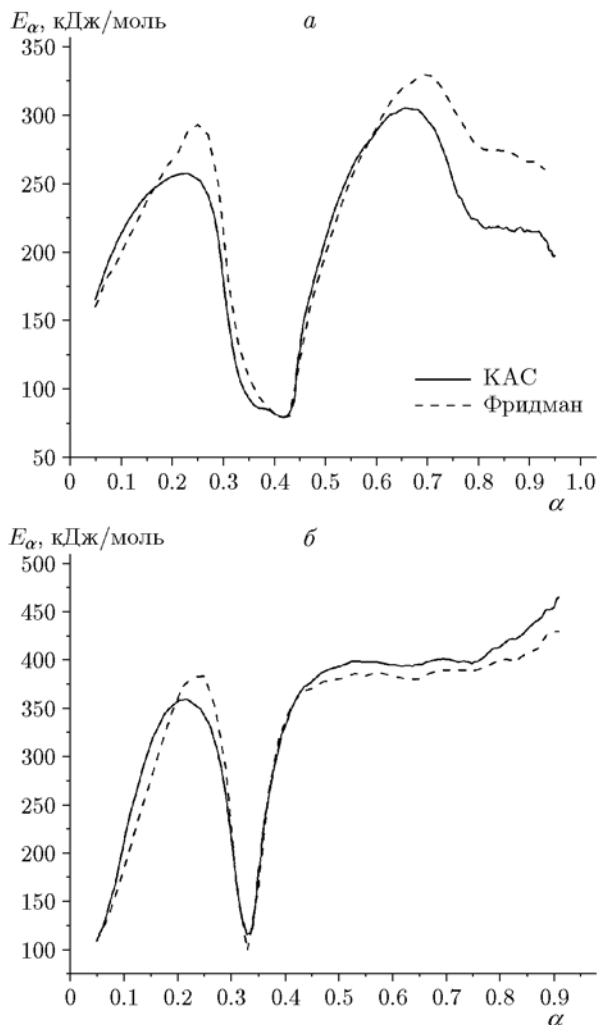
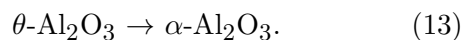
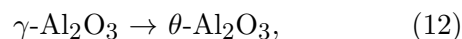
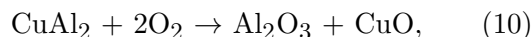


Рис. 5. Зависимость энергии активации окисления НП Alex (а), Al—Cu (б) от степени конверсии

где α — степень конверсии; β_i — скорость нагрева; $g(\alpha)$ — интегральная форма модели реакции $f(\alpha)$; $T_{\alpha, i}$ — температура при достижении степени конверсии образца α и индивидуальной скорости нагрева i ; E_α , A_α — энергия активации окисления и предэкспоненциальный множитель.

Следует отметить, что установленные с использованием дифференциального и интегрального методов зависимости энергии активации от степени конверсии имеют одинаковый характер, что дополнительно свидетельствует о достоверности полученных результатов. Максимальное расхождение значений E_α , рассчитанных двумя разными методами, не превышает 15 %.

Увеличение энергии активации в диапазоне вариации степени конверсии $\alpha = 0.05 \div 0.25$ (рис. 5, а) связано с диффузией газообразного окислителя через поверхность оксидного слоя и с образованием слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом в данном диапазоне значений α энергия активации окисления НП Al—Cu выше (рис. 5, б), что, возможно, связано с образованием интерметаллидных фаз CuAl_2 и Cu_9Al_4 [22]. Наибольшие энергии активации для НП Alex и Al—Cu равны 280 и 380 кДж/моль соответственно. Как было отмечено выше, при температуре $\approx 660^\circ\text{C}$ происходит плавление чистого алюминия с одновременным образованием открытых поверхностей активного металла, что приводит к резкому снижению энергии активации E_α . Минимальные ее значения для НП Alex и Al—Cu составили $E_\alpha = 78$ и 99 кДж/моль соответственно. Последующее увеличение значений E_α вызвано накоплением оксидов, ростом толщины защитного слоя Al_2O_3 на поверхности частиц и фазовым переходом оксида к кристаллической структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Аналогичную закономерность изменения значений E_α имеет НП Al—Cu, однако абсолютные значения E_α выше, чем у НП Alex. Согласно данным [22] в температурном диапазоне $600 \div 1100^\circ\text{C}$ возможны следующие реакции при окислении биметаллических частиц:



Образование сложного оксида алюминия и меди снижает скорость реакции окисления. Так, для НП Al—Cu энергия активации увеличивается до 430 кДж/моль при $\alpha = 0.90$. Энергия активации окисления НП Alex возрастает до максимального значения 307 кДж/моль при $\alpha = 0.67$. При увеличении температуры и степени конверсии металла значение E_α снижается до 216 кДж/моль при $\alpha = 0.91$.

Отметим, что полученная зависимость энергии активации от степени конверсии для нанопорошка Alex имеет сходный характер с микропорошком Al, механически измельченным в эмульсии гексан — ацетонитрил [29], а также с нанопорошком алюминия [30]. В работе [29] показано, что при окислении механически активированного Al максимальное значение E_α составляет 300 кДж/моль на заключительной стадии при $\alpha = 0.9$. В работе [30] отмечается взаимосвязь физических процессов и увеличения толщины оксидного слоя с зависимостью $E_\alpha(\alpha)$. Для НП алюминия получено максимальное значение E_α около 560 кДж/моль при толщине оксидного слоя ≈ 60 нм, что соответствует полному завершению процесса окисления металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе представлены характеристики НП Alex и Al—Cu, полученных методом электрического взрыва проводников в аргоне. С использованием электронной микроскопии с высоким разрешением и энергодисперсионного анализа определены форма, элементный состав и счетное распределение частиц, по которым рассчитаны средние диаметры и удельная площадь поверхности частиц. Установлено, что в НП Al—Cu с соотношением элементов Al/Cu = 53.5/46.5 (без учета кислорода) и Al/Cu/O = 50.0/43.9/6.1 (с учетом кислорода) имеется оксидный слой на поверхности частиц диаметром $30 \div 300$ нм, его массовое содержание составляет ≈ 12.9 %.

2. В ходе совмещенного ТГ-ДСК анализа при разных скоростях нагрева в воздухе установлено, что температура начала интенсивного окисления НП Al—Cu ниже на $3 \div 15$ °C, чем у НП Alex, при одинаковых условиях нагрева. При нагреве Al—Cu до температуры $565 \div 596$ °C экзотермическая реакция окисления металла протекает с максимальным удельным тепловым потоком 39 Вт/г (при скорости нагрева 20 °C/мин), что меньше, чем у Alex, на

$\approx 40 \div 47$ %. Присутствие меди в составе биметаллического НП снижает суммарное удельное выделение тепла при нагреве и окислении металлов в первом пике ΔH_1 на $52 \div 71$ % и, как следствие, уменьшает скорость реакции окисления образца.

3. Методами Фридмана и Киссинджера — Акахиры — Саноуза с использованием полученных ТГ-данных рассчитаны зависимости энергии активации окисления НП металлов от степени конверсии. Показано, что энергия активации НП Al—Cu немного выше, чем у НП Alex, во всем диапазоне степени конверсии. Возможно, это связано с образованием интерметаллидных фаз CuAl₂ и CuAl₉ и сложного оксида алюминия и меди при окислении частиц. В процессе плавления НП Alex и Al—Cu энергия активации снижается до минимальных значений — 78 и 99 кДж/моль соответственно. При этом максимальные значения энергии активации составляют для Alex 307 кДж/моль при степени конверсии $\alpha = 0.67$, для Al—Cu 430 кДж/моль при $\alpha = 0.90$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич М. А., Лапкина К. И., Озеров Е. С. Предельные условия воспламенения частицы алюминия // Физика горения и взрыва. — 1970. — Т. 6, № 2. — С. 172–176.
2. Meda L., Marra G., Galfetti L., Severini F., De Luca L. Nano-aluminum as energetic material for rocket propellants // Mater. Sci. Eng. C. — 2007. — V. 27, N 5-8. — P. 1393–1396. — DOI: 10.1016/j.msec.2006.09.030.
3. Sundaram D. Metal-water mixtures for propulsion and energy-conversion applications: Recent progress and future directions // Euras. Chem.-Technol. J. — 2018. — V. 20, N 1. — P. 53–62. — DOI: 10.18321/ectj708.
4. Rodriguez D. A., Dreizin E. L., Shafirovich E. Hydrogen generation from ammonia borane and water through combustion reactions with mechanically alloyed Al—Mg powder // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 4. — P. 1498–1506. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.019.
5. Belal H., Han C. W., Gunduz I. E., Ortalan V., Son S. F. Ignition and combustion behavior of mechanically activated Al—Mg particles in composite solid propellants // Combust. Flame. — 2018. — V. 194. — P. 410–418. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.04.010.
6. Lee H., Kim J. H., Kang S., Deshmukh P. R., Sohn Y., Hyun H. S., Shin W. G. Ignition of nickel coated aluminum agglomerates using shock tube // Combust. Flame. —

2020. — V. 221. — P. 160–169. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.07.021.
7. **Kim S., Lim J., Lee S., Jeong J., Yoon W.** Study on the ignition mechanism of Ni-coated aluminum particles in air // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 198. — P. 24–39. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.07.010.
 8. **Abraham A., Nie H., Schoenitz M., Vorozhtsov A. B., Lerner M., Pervikov A., Rodkevich N., Dreizin E. L.** Bimetal Al–Ni nano-powders for energetic formulations // *Combust. Flame.* — 2016. — V. 173. — P. 179–186. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.08.015.
 9. **Bazyn T., Glumac N., Krier H., Ward T. S., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Reflected shock ignition and combustion of aluminum and nanocomposite thermite powders // *Combust. Sci. Technol.* — 2007. — V. 179, N 3. — P. 457–476. — DOI: 10.1080/00102200600637261.
 10. **Tepper F.** Nanosize powders produced by electro-explosion of wire and their potential applications // *Powder Metal.* — 2000. — V. 43, N 4. — P. 320–322.
 11. **Lerner M. I., Pervikov A. V., Glazkova E. A., Svarovskaya N. V., Lozhkomoev A. S., Psakhie S. G.** Structures of binary metallic nanoparticles produced by electrical explosion of two wires from immiscible elements // *Powder Technol.* — 2016. — V. 288. — P. 371–378. — DOI: 10.1016/j.powtec.2015.11.037.
 12. **Gnanaprakash K., Chakravarthy S. R., Sarathi R.** Combustion mechanism of composite solid propellant sandwiches containing nano-aluminium // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 182. — P. 64–75. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.04.024.
 13. **Korotkikh A. G., Sorokin I. V., Selikhova E. A., Arkhipov V. A.** Effect of B, Fe, Ti, Cu nanopowders on the laser ignition of Al-based high-energy materials // *Combust. Flame.* — 2020. — V. 222. — P. 103–110. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.08.045.
 14. **De Luca L., Galfetti L., Colombo G., Maggi F., Bandera A., Babuk V., Sinditskii V.** Microstructure effects in aluminized solid rocket propellants // *J. Propul. Power.* — 2010. — V. 26, N 4. — P. 724–732. — DOI: 10.2514/1.45262.
 15. **Gromov A., De Luca L. T., Il'in A. P., Teipel U., Petrova A., Prokopiev D.** Nanometals in energetic systems: Achievements and future // *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.* — 2014. — V. 13, N 5. — P. 399–419. — DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2014011255.
 16. **Huang Y., Risha G. A., Yang V., Yetter R. A.** Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 1. — P. 5–13. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.07.018.
 17. **Sundaram D., Yang V., Yetter R. A.** Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2017. — V. 61. — P. 293–365. — DOI: 10.1016/j.pecs.2017.02.002.
 18. **Sippel T. R., Son S. F., Groven L. J.** Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161, N 1. — P. 311–321. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.08.009.
 19. **Sundaram D. S., Puri P., Yang V.** Pyrophoricity of nascent and passivated aluminum particles at nano-scales // *Combust. Flame.* — 2013. — V. 160, N 9. — P. 1870–1875. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.03.031.
 20. **Zarko V. E., Gromov A. A.** Energetic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application. — Elsevier Inc., 2016.
 21. **Pervikov A. V., Kazantsev S. O., Lozhkomoev A. S., Lerner M. I.** Bimetallic Al–Ag, Al–Cu and Al–Zn nanoparticles with controllable phase compositions prepared by the electrical explosion of two wires // *Powder Technol.* — 2020. — V. 372. — P. 136–147. — DOI: 10.1016/j.powtec.2020.05.088.
 22. **Noor F., Vorozhtsov A., Lerner M., Bannarra Filho E. P., Wen D.** Thermal-chemical characteristics of Al–Cu alloy nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — V. 119, N 25. — P. 14001–14009. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01515.
 23. **Fournaise T., Burgain J., Perroud C., Scher J., Gaiani C., Petit J.** Impact of formulation on reconstitution and flowability of spray-dried milk powders // *Powder Technol.* — 2020. — V. 372. — P. 107–116. — DOI: 10.1016/j.powtec.2020.05.085.
 24. **Salameh C., Scher J., Petit J., Gaiani C., Hosri C., Banon S.** Physico-chemical and rheological properties of Lebanese kishk powder, a dried fermented milk-cereal mixture // *Powder Technol.* — 2016. — V. 292. — P. 307–313. — DOI: 10.1016/j.powtec.2016.01.040.
 25. **Архипов В. А., Бондарчук С. С., Коротких А. Г., Лернер М. И.** Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия // *Цв. металлы.* — 2006. — № 4. — С. 58–66.
 26. **Trunov M. A., Schoenitz M., Zhu X., Dreizin E. L.** Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 140, N 4. — P. 310–318. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.10.010.
 27. **Trunov M. A., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Ignition of aluminum powders under different experimental conditions // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 36–43. — DOI: 10.1002/prep.200400083.

28. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochim. Acta. — 2011. — V. 520, N 1-2. — P. 1–19. — DOI: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
29. Hastings D., Schoenitz M., Dreizin E. L. Highly reactive spheroidal milled aluminum // Materialia. — 2021. — V. 15. — 100959. — DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100959.
30. Vorozhtsov A. B., Lerner M., Rodkevich N., Nie H., Abraham A., Schoenitz M., Dreizin E. L. Oxidation of nano-sized aluminum powders // Thermochim. Acta. — 2016. — V. 636. — P. 48–56. — DOI: 10.1016/j.tca.2016.05.003.

Поступила в редакцию 12.05.2021.

После доработки 09.06.2021.

Принята к публикации 26.08.2021.
