

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
НИИ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ И МЕХАНИКИ ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ ТГУ

---



**VI Международная молодежная научная конференция  
«Актуальные проблемы современной механики  
сплошных сред и небесной механики»**

16–18 ноября 2016 г., Томск



Издательство Томского университета  
2017

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ НА ОКИСЛЕНИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ****М.П. Орлова, Т.И. Горбенко, С.А. Волков**

*Методом дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа исследован микроразмерный порошок алюминия марки АСД-4 и нанодисперсный порошок Alex. Эти порошки активно используются в различных отраслях промышленности. Проведены расчеты энергии активации и предэкспоненциального множителя.*

**THE STUDY OF THE EFFECT OF ALUMINUM POWDERS DISPERSION ON THEIR OXIDATION AND KINETIC CHARACTERISTICS****M.P. Orlova, T.I. Gorbenko, S.A. Volkov**

*Micro-sized aluminum powder ASD-4 and nano-powder Alex has been studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Alex powder is widely used in different branches of industries. The activation energy and pre-exponential factor have been calculated.*

В течение последних десятилетий постоянно расширяется использование порошкообразных металлов, с помощью которых можно улучшать энергетические и эксплуатационные характеристики двигательных установок. Алюминиевые порошки нашли широкое применение в качестве горючего компонента в энергетических конденсированных системах различного назначения, а также в космической технике.

В работе [1. С. 40] проведено исследование влияния фазообразования на механизм окисления порошка алюминия, легированного кальцием. Полнота превращения легированного кальцием порошка в два раза и более выше, чем у чистого алюминия. Авторами работы [2. С. 92] исследовано влияние бария на кинетику окисления порошка сплава на основе алюминия. Сравнение термограмм свидетельствует о том, что до температуры плавления порошок чистого алюминия окисляется энергичнее сплава. Максимальному экзотермическому пику соответствует удельное тепловыделение, равное 9026 Дж/г. Легирование алюминия барием увеличивает полноту и скорость окисления алюминия. В этих работах авторы не исследовали влияние дисперсности алюминия на закономерности окисления. Анализ литературных данных показал, что результаты разных авторов по кинетическим характеристикам окисления металлических порошков различаются. Можно предположить, что это связано с разными методами получения порошков алюминия, условиями хранения, содержанием примесей в них.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния дисперсности порошков алюминия на окисление и кинетические характеристики с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ).

В работе были исследованы порошки алюминия двух марок: ультрадисперсный порошок алюминия марки АСД-4, среднемассовый диаметр которого 7,34 мкм, и нанодисперсный порошок марки Alex, полученный методом электрического взрыва, со средним диаметром частиц 0,18 мкм. Удельная поверхность порошка АСД-4 составляла 0,5 м<sup>2</sup>/г, а порошка алюминия марки Alex – 13,9 м<sup>2</sup>/г. Содержание активно-

го алюминия в порошках данных марок 98,0 и 85,8 % мас. соответственно [3. С. 40–47].

Для исследования влияния дисперсности алюминия на окисление использовались методы ТГ, ДСК. Эксперимент проводился в интервале температур от комнатной до 1000 °С в условиях нагрева со скоростью 5, 10, 20 °С/мин в потоке воздуха. Эксперимент проводился на приборе NETZCH STA 409 PC/ PG.

На основе проведенного ТГ-анализа было установлено, что темп нагрева влияет на начало окисления. Анализ кривых на рис. 1, 2 показывает, что для порошков алюминия марки АСД-4 и Alex температура начала окисления варьирует от 571 до 576 и от 550 до 580 °С соответственно.

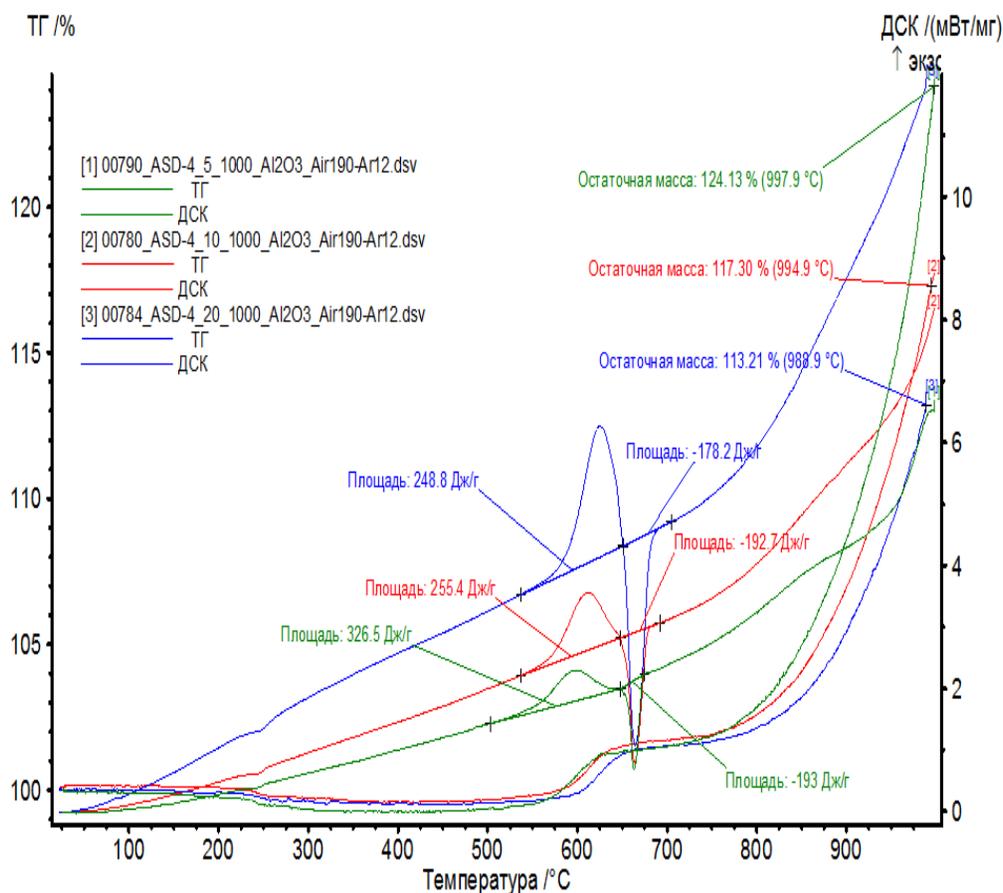


Рис. 1. Зависимости ТГ, ДСК при нагревании порошка алюминия марки АСД-4 при разных темпах нагрева (5, 10, 20 °С/мин)

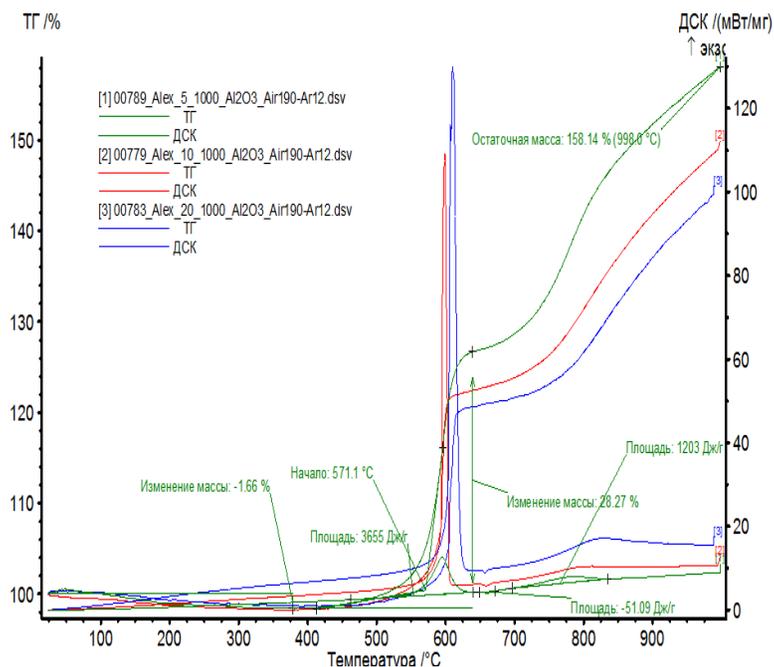


Рис. 2. Зависимости ТГ ДСК при нагревании порошка алюминия марки Alex при разных темпах нагрева (5, 10, 20 °С/мин)

Процесс окисления порошков алюминия можно разделить на две стадии: низкотемпературную (для АСД-4 – (571–650 °С), для Alex – (550–625 °С)) и высокотемпературную (АСД-4 – (750–830 °С), Alex – (705–740 °С), в зависимости от темпа нагрева). При увеличении темпа нагрева прирост массы порошков алюминия уменьшается: для АСД-4 от 124,13 до 113,21 %; для порошка алюминия марки Alex – от 158,14 до 144,03 %.

Анализ результатов, полученных с помощью ДСК-анализа, показал, что энергия тепловыделения при окислении порошка алюминия марки АСД-4 по мере увеличения темпа нагрева падает, обретая более выпуклую, но узкую форму с 326,5 до 248,8 Дж/г. При вышеуказанных условиях значение теплоты плавления для АСД-4 изменяется от –193 до –178,2 Дж/г. Для порошка марки Alex энергия тепловыделения при окислении по мере увеличения темпа нагрева изменяется от 3655 до 3367 Дж/г. Теплота плавления (при идентичных условиях) для Alex изменяется от –51,09 до –14,45 Дж/г.

Обобщенные результаты по ТГ- и ДСК-анализам приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Значения характеристик окисления порошка алюминия марки АСД-4

Темп нагрева, °С/мин	Первая стадия окисления		Вторая стадия окисления		Тепловой эффект реакции	
	$T_{н.ок}$ , °С	$T_{к.ок}$ , °С	$T_{н.ок}$ , °С	$T_{к.ок}$ , °С	$\Delta H_{ок}$ , Дж/г	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г
5	571	635	750	До 1000	326,5	–193,0
10	576	640	760	До 1000	255,4	–192,7
20	576	650	830	До 1000	248,8	–178,2

Примечание.  $T_{н.ок}$  – температура начала окисления,  $T_{к.ок}$  – температура конца окисления.  $\Delta H_{ок}$  – тепловой эффект реакции окисления,  $\Delta H_{пл}$  – тепловой эффект реакции плавления.

Таблица 2. Значения характеристик окисления порошка алюминия марки Alex

Темп нагрева, °С/мин	Первая стадия окисления		Вторая стадия окисления		Тепловой эффект реакции	
	$T_{н.окс}$ , °С	$T_{к.окс}$ , °С	$T_{н.окс}$ , °С	$T_{к.окс}$ , °С	$\Delta H_{окс}$ , Дж/г	$\Delta H_{плз}$ , Дж/г
5	550	625	705	До 1000	3655,0	-51,1
10	560	610	720	До 1000	3391,0	-44,1
20	580	625	740	До 1000	3467,0	-14,5

На основе результатов ТГ-, ДСК-анализов были проведены расчеты энергии активации ( $E_a$ ) и предэкспонента ( $A$ ) при окислении порошков алюминия по трем формально-кинетическим методам по программе Kinetics 3 программного обеспечения NETZCH (табл. 3, 4).

Энергия активации и предэкспонент были получены с помощью модель-независимых анализов Фридмана, Ozawa-Flynn-Wall и анализа по стандарту ASTM E698. Для определения энергии активации по стандарту ASTM E698 используется максимум пика скорости теплового потока без учета типа реакции, при этом получается усредненное значение энергии активации. В дифференциальном методе Фридмана и интегральном методе Ozawa-Flynn-Wall для определения  $E_a$  используются точки с одинаковой степенью превращения всех кривых (изо конверсия) без учета типа реакции. При расчете формально-кинетических параметров использовали данные ТГ-, ДСК-анализов для низкотемпературной стадии окисления при трех температурах нагрева.

Получены предварительные оценки параметров формальной кинетики ( $E_a$ ,  $A$ ) для порошков алюминия разной дисперсности при степени превращения 0,2.

Результаты расчетов показали чувствительность программы к выбору температурного диапазона.

Таблица 3. Значения энергии активации и предэкспонента порошка алюминия марки ACD-4

Метод	Энергия активации, $E_a$ , кДж/моль	Предэкспонент, $\log(A/c^{-1})$
Анализ Фридмана	308,55±38,76	18,85
Метод Ozawa-Flynn-Wall	385,65±3,43	23,36
ASTM E698	566,63±6,50	34,25

Таблица 4. Значения энергии активации и предэкспонента порошка алюминия марки Alex

Метод	Энергия активации, $E_a$ , кДж/моль	Предэкспонент, $\log(A/c^{-1})$
Анализ Фридмана	449,21±48,23	27,51
Метод Ozawa-Flynn-Wall	358,64±26,86	21,88
ASTM E698	581,96±150,70	35,77

### **Вывод**

В ходе данной работы определено, что порошок алюминия марки Alex реагирует более полно, чем порошок алюминия марки АСД-4, при нагревании прирост массы оксида алюминия марки Alex в 1,3 раза выше по сравнению с порошком марки АСД-4 при идентичных условиях и соответствующих темпах нагрева. По результатам ТГ-, ДСК-анализов установлено влияние дисперсности порошков алюминия на процесс окисления, для порошка Alex все процессы окисления смещаются в область более низких температур. По результатам ТГ-, ДСК-анализов установлено влияние темпа нагрева на начало окисления, а также на величину энергии тепловыделения. Проведен расчет энергии активации и предэкспонента.

### *Литература*

1. Шевченко В.Г. Влияние кальция на кинетику окисления и фазовый состав продуктов взаимодействия порошков сплавов на основе алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, Б.П. Толочко // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50, вып. 5. С. 39-42.
2. Дизаджи Х.Б. Определение термокинетических констант порошков пищевых продуктов для их классификации по взрываемости / Х.Б. Дизаджи, Ф.Ф. Дизаджи, М. Бидабади // Физика горения взрыва. 2014. Т. 50, вып. 2. С. 92–101.
3. Arkhipov V.A. Effect of Ultrafine Aluminum on the Combustion of Composite Solid Propellants at Sub-atmospheric Pressures / V.A. Arkhipov, T.I. Gorbenko, M.V. Gorbenko, L.A. Savel'eva // Combustion, explosion, and Shock Waves. 2009. Vol. 45, no 1. P. 40–47.