

Рис. 5. Значения концентрации углекислоты в процессе диссоциации при добавлении воды 25 мл и варьировании массы навески образцов, г: 1 – 35; 2 – 50; 3 – 70

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feng Y. et al. Effect of gas hydrate formation and dissociation on porous media structure with clay particles // Appl. Energy. – 2023. – V. 349. – P. 121694. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121694>.
2. Chen B. et al. Unsaturated water flow-induced the structure variation of gas hydrate reservoir and its effect on fluid migration and gas production // Energy. – 2023. – V. 282. – P. 128843. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128843>.
3. Chong Z.R. et al. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges // Appl. Energy. – 2016. – V. 162. – P. 1633–1652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.061>.
4. Hatakeyama T. et al. Fire Extinction Using Carbon Dioxide Hydrate // Ind. & Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 48. – P. 4083–4087. <https://doi.org/10.1021/ie8019533>.

## ОКИСЛЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ AL И AL-CU ПРИ НАГРЕВЕ В ВОЗДУХЕ

Д.В. Теплов\*, А.Г. Коротких

Томский политехнический университет,  
ИШЭ, НОЦ И.Н. Бутакова, гр. А2-11\*

Научный руководитель: А.Г. Коротких, д.ф.-м.н., профессор НОЦ И.Н. Бутакова ИШЭ ТПУ

За счет высокой реакционной способности и интенсивного тепловыделения при взаимодействии с окислителем наноразмерные порошки (НП) металлов являются перспективным направлением развития современных энергетических композиций. В течении последних 50 лет [1] ведется активная работа по изучению возможности практического применения алюминия и алюминиевых сплавов. Благодаря высокой объемной и массовой плотности энергии, выделяемой при окислении НП алюминия могут применяться в составе твердых топлив и гелеобразных композиций двигательных установок, газогенераторов, в пиротехнических составах, а также в качестве компонента взрывчатых веществ [2].

Наличие огнеупорного оксидного слоя  $Al_2O_3$  на поверхности НП Al (до 50 мас. %) [3] и возможный эффект «старения» при хранении в составе топливных композиций, содержащих окислитель, способствуют снижению концентрации активного металла, выделения тепла при окислении и, как следствие, энергетических характеристик двигательной установки.

Для снижения массовой доли оксида  $Al_2O_3$  на поверхности частиц алюминия, как правило прибегают к уменьшению диаметра частиц алюминия и снижению толщины оксидной плен-

ки, с этой целью могут применяться пассивирующие покрытия или легирование частиц алюминия такими металлами как магний, никель, мель и др.

Целью исследования является установление характеристик и кинетических параметров окисления (энергии активации от степени конверсии) НП алюминия (Alex), прошедшего процесс пассивации воздухом и НП сплава алюминия с медью (Al–Cu), полученных методом электрического взрыва проводников [4], при их нагреве до 1300 °С в воздухе.

В работе применен совмещенный термогравиметрический анализ с дифференциально-сканирующей калориметрией (ТГ–ДСК анализ). Измерения проводились при скоростях нагрева 2, 4, 20 °С/мин в печи термического анализатора STA 449 F3 Jupiter Netzsch (Германия), при постоянном расходе окислительной среды (воздуха) в камере сгорания 150 мл/мин.

С помощью сканирующей электронно-оптической микроскопии были изучены морфологические особенности поверхности и структура частиц исследуемых образцов алюминия, установлено, что НП Alex и Al–Cu представлены сферическими частицами диаметром 30–300 нм с тонким покрытием оксида алюминия  $Al_2O_3$  на поверхности частиц. По данным производителя (ООО «Передовые порошковые технологии»), содержание оксида  $Al_2O_3$  в составе НП Alex, прошедшего пассивацию воздухом, не превышает ~10 мас. %. Начальная концентрация оксида металла в составе НП Al–Cu рассчитывалась на основании измеренного массового содержания кислорода на поверхности частиц и экспериментальных данных, говорящих об отсутствии фазы соединения CuO в оксидном слое частицы при комнатной температуре, представленных в работе [5]. По результатам обработки данных, установлено, что расчетное содержание оксида  $Al_2O_3$  на поверхности частиц НП Al–Cu составляет не более ~12,9 мас. %. Полученное значение незначительно превышает паспортное значение, предоставленное для НП Alex.

По данным ТГ–ДСК анализа проведенного при различных скоростях нагрева в воздушной среде было установлено, что температура интенсивного окисления для НП Al–Cu ниже на 3–15 °С, аналогичных значений, полученных для НП Alex при идентичных условиях нагрева. В диапазоне температур 565–596 °С и скорости нагрева 20 °С/мин НП Al–Cu (рис. 1) зафиксирована экзотермическая реакция окисления металла с максимальным удельным тепловым потоком в 39 Вт/г. Экзотермическая реакция окисления металла для НП Alex зафиксирована в близком диапазоне температур, 565–609 °С при аналогичной скорости нагрева 20 °С/мин, но с более высоким удельным тепловым потоком в 57,5 Вт/г, что на ~47 % выше удельного тепловатого потока зафиксированного для для НП Al–Cu. Установлено, что присутствие меди в составе НП Al приводит к снижению суммарного удельного выделения тепла при нагреве и окислении металлов в первом пике  $\Delta Q_1$  на 52–71 %, в зависимости от изменения скорости нагрева, как следствие, происходит уменьшение скорости окисления и массы образца.

На основании ТГ-данных с помощью методов Фридмана и Киссинджера–Акахира–Саноуза (КАС), были установлены значения энергии активации окисления НП Alex и Al–Cu. Расхождение полученных данных при разных значениях конверсии колеблется в диапазоне от 1 до 20 %. Как видно из представленного графика (рис. 2) значения энергии активации ( $E_a$ ) характерные для НП Al–Cu значительно превышают аналогичные значения энергии активации, полученные для НП Alex практически по всему диапазону степени конверсии. Увеличение энергии активации может быть связано со структурными изменениями реакции, выраженными образованием интерметаллидных фаз  $CuAl_2$  и  $CuAl_9$  и сложного оксида алюминия и меди при окислении частиц. Установлено что наименьшее значение энергии активации наблюдается в процессе плавления в диапазонах значения конверсии  $\alpha = 0,25–0,35$  для НП Al–Cu и  $\alpha = 0,28–0,45$  для НП Alex и соответствует значениями  $E_a = 99$  кДж/моль,  $E_a = 78$  кДж/моль, соответственно. Максимальное значение энергии активации наблюдается при значениях конверсии  $\alpha = 0,67$ ,  $E_a = 430$  кДж/моль для НП Al–Cu,  $\alpha = 0,9$ ,  $E_a = 307$  кДж/моль для НП Alex.

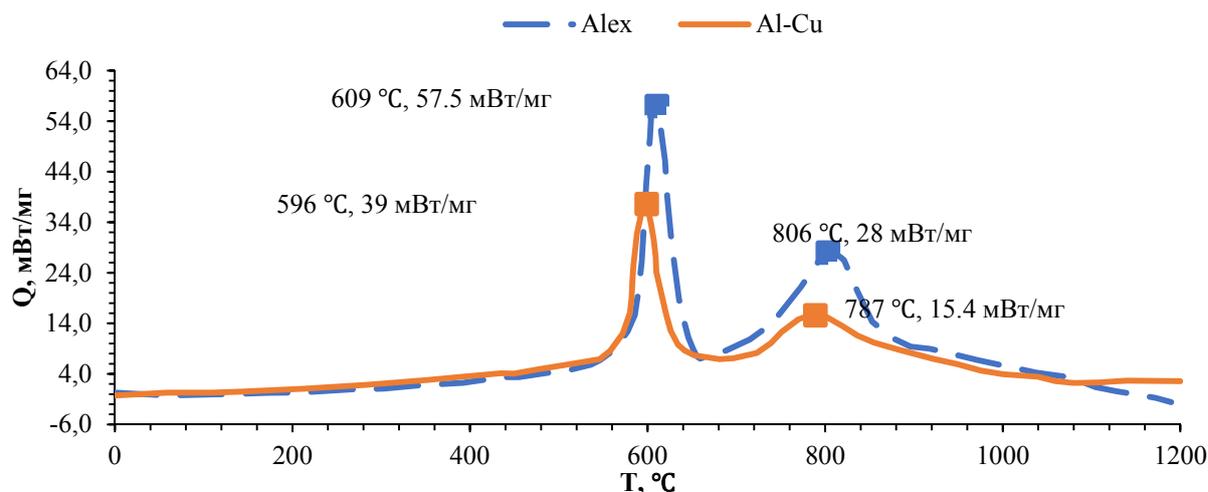


Рис. 1. Зависимость удельного теплового потока от температуры при скорости нагрева 20 °С/мин

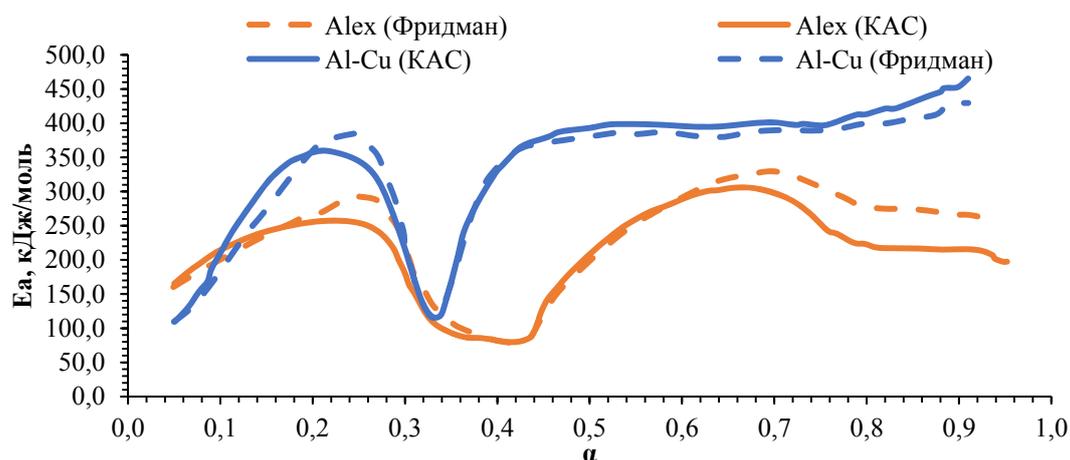


Рис. 2. Зависимость энергии активации окисления НП Alex и Al-Cu от степени конверсии

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00588.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуревич М.А., Лапкина К.И., Озеров Е.С. Предельные условия воспламенения частицы алюминия // Физика горения и взрыва. – 1970. – Т. 6, № 2. – С. 172–175.
2. Meda L, Marra G., Galfetti L., Severini F., De Luca L. Nanoaluminum as energetic material for rocket propellants // Mater. Sci. Eng. C. – 2007. – V. 27. Spec. Iss. 5–8, – P. 1393–1396.
3. Sundaram D., Yang V., Yetter R. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications // Prog. Energy Combust. Sci. – 2017. – V. 61. – P. 293–365.
4. Pervikov A., Kazantsev S., Lozhkomev A., Lerner M. // 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.
5. Noor F., Vorozhtsov A., Lerner M., Pedone E., Filho B., Wen D. Thermal-Chemical Characteristics of Al-Cu Alloy Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119, No. 25. – P. 14001–14009.