

УДК 536.46

## ГОРЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ (ОБЗОР)

Д. Сандарам<sup>1</sup>, В. Янг<sup>1</sup>, В. Е. Зарко<sup>2,3</sup><sup>1</sup>Технологический институт штата Джорджия, 30332 Атланта, США, vigor.yang@aerospace.gatech.edu<sup>2</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск  
zarko@kinetics.nsc.ru<sup>3</sup>НИИ прикладной математики и механики Томского государственного университета, 634050 Томск

Исследованию наночастиц алюминия уделяется большое внимание во всем мире, поскольку их физико-химические свойства имеют преимущества по сравнению с микрочастицами. Представлен всесторонний обзор недавних достижений в изучении горения наночастиц алюминия. Исследовано влияние числа Кнудсена на тепло- и массообмен частиц. Выявлены недостатки существующих моделей горения наночастиц алюминия в приближении сплошной среды. Идентифицированы ключевые физико-химические процессы при их горении, проведено сравнение временных масштабов, чтобы описать механизмы горения частиц различных размеров при разных давлениях. Совместно рассмотрены экспериментальные данные из нескольких источников для объяснения влияния размера частиц на температуру пламени. Исследованы структура пламени и механизмы горения частиц алюминия различных размеров при изменении давления и типа окислителя. Рассмотрены ключевые процессы, обуславливающие механизм горения частиц. Проведен обзор данных по времени горения наночастиц алюминия. Обсуждено влияние давления, температуры, концентрации окислителя и размера частиц на время горения. Установлена новая зависимость для определения времени горения частиц наноалюминия. Сформулированы наиболее важные вопросы для будущих исследований.

Ключевые слова: горение, наночастицы, алюминий, сплошная среда, свободномолекулярный теплообмен, кислород, температура пламени.

## ВВЕДЕНИЕ

Горение частиц металла находит применение в различных приложениях, включая космическую отрасль [1, 2], подводное реактивное движение [3], взрывные работы [4], пиротехнику [2], а также получение водорода [5]. Бор обладает самой большой по сравнению с другими элементами объемной теплотой реакции с кислородом, до 138 кДж/см<sup>3</sup>. Однако его зажигание сильно затруднено наличием оксидного слоя В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> [6–8], температура зажигания в кислородсодержащей среде равна 1500 ÷ 1950 К независимо от размера частиц [7, 8]. Кроме того, энерговыделение значительно сокращается при горении в газах, содержащих водород, в связи с образованием метастабильных частиц НВО<sub>2</sub> [6]. Все эти трудности ограничивают область применения бора. Бериллий не находит применения из-за чрезвычайной токсичности, относительной дефицитности и высокой стоимости [9]. Что же касается алюминия — это самый распространенный металл на Земле и от-

носительно безопасный в обращении [1]. Одна из основных проблем при организации горения микрочастиц алюминия — это высокая температура зажигания [10]. Для частиц диаметром больше 100 мкм зажигание происходит только после плавления оксидной пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — при 2350 К [10]. Расплавленная оксидная пленка под действием сил поверхностного натяжения собирается в шапочку, обнажая ядро алюминия и тем самым позволяя загораться металлу.

Доля атомов в поверхностном слое частиц алюминия резко увеличивается при уменьшении их размера ниже 1 мкм. Она возрастает с 6 до 47 % при уменьшении размера с 30 до 3 нм. Атомы на поверхности характеризуются меньшим координационным числом и гораздо большей энергией, чем атомы внутри частиц. Как результат, наночастицы алюминия имеют необычные физико-химические свойства по сравнению с микрочастицами. На рис. 1 показано влияние размера частиц алюминия на температуру плавления. Представлены результаты моделирования методом молекулярной динамики [11, 12], данные экспериментов [13, 14] и

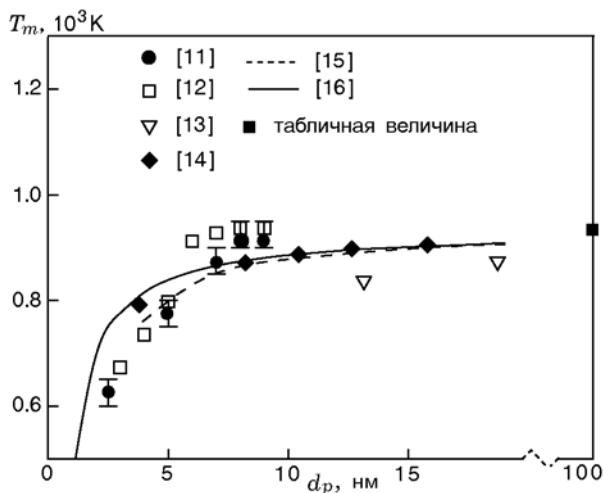


Рис. 1. Влияние диаметра наночастиц алюминия на температуру плавления [11]

теоретических исследований [15, 16]. Температура плавления  $T_m$  начинает сильно отличаться от основного значения для массивного образца (933 К) при диаметре частиц  $d_p < 10$  нм и достигает 673 К при  $d_p = 3$  нм. Существует строгая зависимость между температурой плавления и когезионной энергией [17], необходимой для превращения твердого вещества в систему свободных нейтральных атомов. Когезионная энергия поверхностных атомов ниже, чем у атомов внутри частицы, из-за меньшего числа соседних атомов. По мере того как увеличивается доля поверхностных атомов при уменьшении размера частиц, частицы плавятся при более низкой температуре.

На рис. 2 показана зависимость температуры зажигания  $T_{ign}$  от диаметра частиц алюминия по данным работ [18–30]. Температура зажигания понижается с уменьшением размера частиц: от 2350 К при  $d_p = 100$  мкм до 933 К при  $d_p = 100$  нм. Оксидный слой трескается под действием растягивающих сил плавящегося ядра [31] и/или при полиморфном превращении в оксидном слое [30]. Алюминиевое ядро подвергается воздействию окислительного газа. В результате выделения тепла происходит зажигание наночастиц алюминия. Частицам же микронного размера выделяющейся энергии может оказаться недостаточно из-за их более высокой объемной теплоемкости. Зажигание микрочастиц происходит только при расплавлении оксидной пленки при 2350 К. Однако они могут зажигаться при значительно меньшей температуре, если находятся в во-

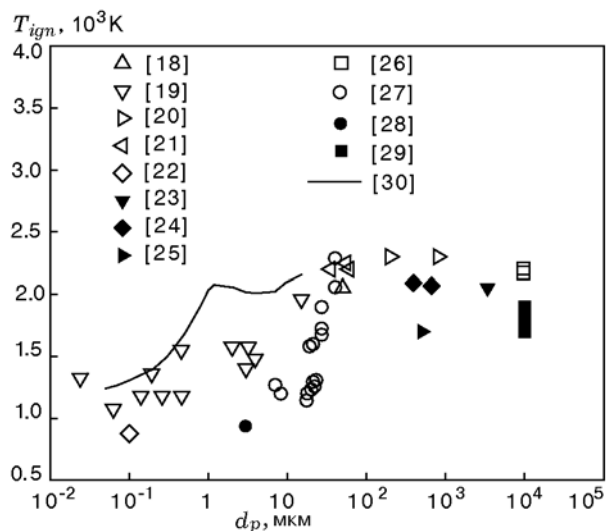


Рис. 2. Влияние диаметра частиц алюминия на температуру зажигания

де, в результате формирования более слабого гидроксидного слоя [25] и/или стабилизации  $\gamma$ -оксидного полиморфа [28]. Например, температура зажигания в воде частицы диаметром 3 мкм составляет 933 К [28]. Время сгорания частиц алюминия снижается в четыре раза при уменьшении размера частиц с 10 мкм до 100 нм [10]. Существенного улучшения горючести можно добиться путем замещения микрочастиц алюминия наноразмерными аналогами.

Наночастицы алюминия используются в различных комбинациях, включая горючие наножидкости [32, 33], гелеобразные ракетные топлива [34], твердые ракетные топлива [35–38], термиты [39–43]. Наножидкости — это жидкости, в которых наночастицы диспергированы в малых концентрациях (<10 % по объему). В работе [32] исследовано влияние наночастиц алюминия и частиц оксида алюминия на характеристики зажигания дизельного топлива при температуре  $688 \div 768$  °С. Использовались частицы диаметром 15 и 50 нм. Объемная доля частиц варьировалась в диапазоне  $0 \div 0.5$  %. Каплю с заданным содержанием частиц бросали на нагретую пластину и вероятность зажигания рассчитывали по относительному количеству капель, которые загорелись. Вероятность зажигания повышалась при введении наночастиц. Например, при температуре 708 °С вероятность зажигания капель дизельного топлива с 0.5 % (об.) наночастиц алюминия составляла 50 %, что выше, чем в случае чистого топлива (15 %). Повышение вероят-

ности зажигания было приписано увеличению тепло- и массообменных характеристик топлива.

Металлизированные гелеобразные ракетные топлива представляют интерес для применения в ракетных двигателях, поскольку их энергетическая плотность сравнима с жидкостными системами [44]. Особенность геля — более высокая плотность загрузки частицами, чем у наножидкости. Гель сокращает риск протечки топлива, но в то же время позволяет использовать насосную технику и дресселирование тяги. Гелеобразное топливо менее чувствительно к ударным воздействиям, трению, электростатическому разряду по сравнению с твердым топливом и не склонно к растрескиванию [44]. Наночастицы алюминия действуют как гелеобразователь благодаря высокой удельной площади поверхности и могут заменить традиционную гелевую основу, такую как пироогенный диоксид кремния. В работе [34] измеряли скорость горения геля нитрометана с наночастицами алюминия. Их размер в основном составлял 38 нм, плотность загрузки частиц — примерно до 15 % от общей массы. По сравнению с чистым нитрометаном скорость горения увеличивалась при добавлении наночастиц алюминия. Например, при давлении 5 МПа она возросла в четыре раза при изменении объемной концентрации добавки с 0 до 12.5 %. Авторы объяснили это влиянием увеличения энерго-содержания и температуропроводности смеси. Скорость горения резко увеличилась при повышении концентрации наноалюминия до  $\approx 13$  % и оказалась приблизительно на порядок выше, чем у чистого нитрометана. Стремительный рост скорости соответствовал изменению гелеобразной консистенции смеси на глиноподобную.

Горение твердого топлива, содержащего наночастицы алюминия, с интересом изучалось в недавнем прошлом. В работе [36] была измерена скорость горения твердого топлива с частицами алюминия размером 30 мкм и 170 нм. Опыты проводили в бомбе постоянного давления в диапазоне  $1 \div 70$  атм. Топливо состояло (по массе) из 17 % полибутадиенового связующего, 68 % перхлората аммония и 15 % алюминия. Скорость горения почти удвоилась при введении наночастиц алюминия вместо микро-частиц. Качественно сходный эффект наблюдался для термитов, содержащих металлические частицы и частицы оксидов металлов [45].

Новый энергетический материал, состоящий из наночастиц алюминия и воды, был разработан недавно для применения в двигателях, а также в устройствах преобразования энергии [46–50]. Эта смесь наиболее привлекательна из-за своей простоты, низкой стоимости и экологичности продуктов реакции. Она превосходит по скорости горения многие энергетические материалы, такие как динитрамид аммония (АДН) и гексанитрогексаазаизовюрцитан (СL-20). Например, при давлении 1 МПа скорость горения стехиометрической смеси воды и наноалюминия с размером частиц 38 нм равна 4.5 см/с [46], что почти в два раза выше, чем у АДН [51].

Наночастицы алюминия покрыты инертной оксидной пленкой ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) толщиной  $2 \div 4$  нм [46], что ведет к снижению содержания активного металла. Для оксидной пленки толщиной 3 нм массовая доля оксидного слоя заметно увеличивается с уменьшением размера частицы, достигая 52 % при размере 38 нм, энергетическая плотность частицы при этом значительно уменьшается. Попытки увеличения доли активного алюминия не дали больших успехов. Например, частичная замена алюминиевого оксидного слоя никелевым покрытием увеличивает содержание алюминия в наночастице на 4 % [52]. Для повышения энергетики наночастиц алюминия использовали также и другие покрытия, такие как перфторалкильные карбоновые кислоты [53, 54], трифенилфосфин [55], а также олеиновые и стеариновые кислоты [56].

Наночастицы требуют соблюдения правил безопасности в ходе их синтеза, при использовании и хранении. По своей природе они пирофорные и могут вступать в реакцию с газом окислителя при комнатной температуре. При размере частицы от 1 мкм и выше химическая реакция образует оксидный слой толщиной  $2 \div 4$  нм. Для наночастицы вырабатываемой при окислении энергии может оказаться достаточно для зажигания благодаря ее низкой объемной теплоемкости. Критический размер, ниже которого частицы алюминия начинают самовоспламеняться, равен 32 нм [57]. Поэтому с наночастицами алюминия необходимо обращаться очень аккуратно.

Цель данной работы состоит в обзоре достигнутого прогресса в понимании процесса горения наночастиц алюминия и в описании основных направлений исследования.

## 1. РЕЖИМЫ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА

### 1.1. Обоснованность допущения сплошной среды

При изучении зажигания и горения частиц алюминия обычно используются модели тепло- и массообмена сплошной среды [30, 58–60]. Рассматривают два основных характерных линейных размера — диаметр частиц и длину свободного пробега молекул окислителя. Допущение модели сплошной среды заключается в том, что длина свободного пробега молекул газа значительно меньше диаметра частиц. При переходе к наномасштабу диаметр частиц становится сравнимым или даже меньше длины свободного пробега. Частицы ведут себя как большие молекулы, и газ нельзя считать сплошной средой. Обычно принимается, что допущение о сплошности среды нарушается при числе Кнудсена  $Kn > 0.01$ , а свободномолекулярный режим течения превалирует при  $Kn > 10$  [61, 62]. Число Кнудсена, равное отношению длины свободного пробега молекул к размеру частицы, рассчитывается по соотношению [63]

$$Kn = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d_a^2 N_A p d_p}, \quad (1)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура,  $d_a$  — диаметр молекулы газа окружающей среды,  $N_A$  — число Авогадро,  $p$  — давление,  $d_p$  — диаметр частицы.

Полагается, что переходный режим наблюдается в диапазоне  $Kn = 0.01 \div 10$ . На рис. 3 размеры частиц, соответствующие числам Кнудсена 0.01 и 10, представлены как функции давления  $p$  при температуре 300 и 3000 К. При давлении 1 атм и температуре горения 3000 К размер частиц, при котором сохраняется допущение о сплошности среды, равен 70 мкм. Он сокращается в 10 раз при увеличении давления с 1 до 10 атм и снижении температуры с 3000 до 300 К. Модели сплошной среды не позволяют получить точные данные о физико-химических характеристиках наночастиц алюминия в ходе процессов тепло- и массообмена.

### 1.2. Интенсивность тепло- и массообмена при наномасштабе

Интенсивность теплообмена между частицами и газом в рамках модели сплошной среды ( $\dot{Q}_{cont}$ ) и в свободномолекулярном режиме ( $\dot{Q}_{free}$ ) рассчитывают по формулам [64]

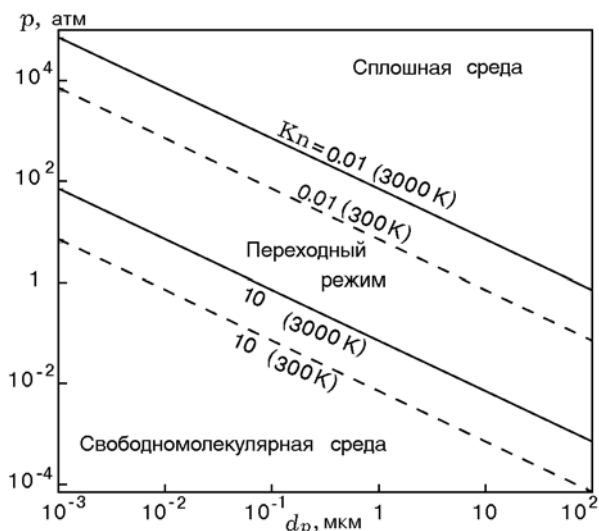


Рис. 3. Критический диаметр частиц, соответствующий переходу от режима сплошной среды к свободномолекулярному режиму, как функция давления при температуре 300 и 3000 К

$$\dot{Q}_{cont} = 2\pi d_p \lambda_a (T_p - T_a), \quad Kn < 0.01, \quad (2)$$

$$\dot{Q}_{free} = \alpha \pi d_p^2 \frac{p_a}{8} \sqrt{\frac{8k_B T_a}{\pi m_a}} \left( \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) \left( \frac{T_p}{T_a} - 1 \right), \quad Kn > 10, \quad (3)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность,  $\alpha$  — коэффициент аккомодации энергии (отношение энергии, переданной в ходе столкновения, к теоретическому значению полной поглощенной энергии),  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $m_a$  — средняя масса молекул газа,  $\gamma$  — показатель адиабаты, индексами  $a$  и  $p$  обозначены параметры окружающего газа и частицы соответственно.

В рамках модели сплошной среды скорость теплопередачи линейно пропорциональна размеру частицы и зависит от теплопроводности газа. Это обусловлено тем, что столкновения между молекулами газа контролируют интенсивность теплообмена между частицами и газом. При свободномолекулярном режиме течения теплообмен происходит в результате столкновения молекул газа с поверхностью частицы. Соответственно, он сильно зависит от площади поверхности частицы, коэффициента аккомодации энергии, скорости молекул и давления газа. Следует отметить, что получить в замкнутой форме выражение для интенсивности теплообмена в переходном режиме не удается и требуется численный анализ [62].

Массовая скорость потока молекул окислителя к поверхности частицы также зависит от числа Кнудсена. Для контролируемых диффузией условий выражение для скорости убыли массы частицы при соблюдении непрерывности массового потока окислителя имеет вид [44, 65]:

$$\dot{m}_{p,cont} = 2\pi d_p \rho_a D_{ox} \log(1 + iY_{ox,a}),$$

$$\text{Kn} < 0.01, \quad (4)$$

$$\dot{m}_{p,free} = d_p^2 \rho_a Y_{ox,a} M_a i \sqrt{\frac{\pi}{2RT_a M_{ox}}},$$

$$\text{Kn} > 10, \quad (5)$$

где  $\rho$  — плотность,  $D$  — коэффициент диффузии,  $i$  — стехиометрическое соотношение горючего и окислителя,  $Y$  — массовая доля,  $M$  — молекулярная масса, индексом  $ox$  обозначен окислитель.

В модели сплошной среды массовая скорость горения частицы не зависит от давления, так как оно влияет на коэффициент диффузии и плотность таким образом, что эти эффекты нейтрализуют друг друга. Однако в свободномолекулярном режиме массовая скорость горения линейно зависит от давления. На рис. 4 показано влияние размера частицы на скорость теплообмена  $\dot{Q}$  и массовую скорость горения

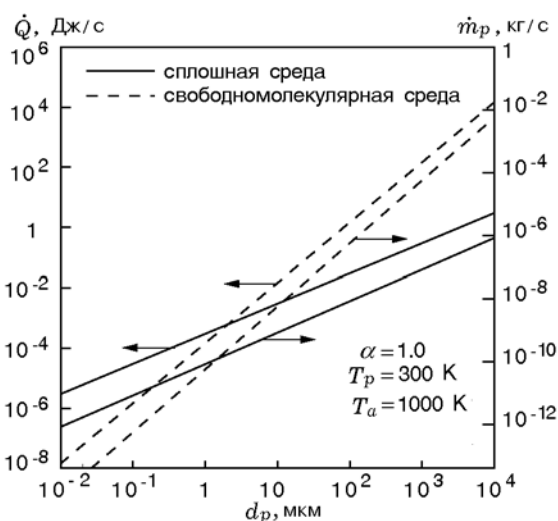


Рис. 4. Влияние диаметра частиц на скорость теплообмена и массовую скорость горения в моделях сплошной среды и свободномолекулярного течения

частицы  $\dot{m}_p$  в моделях сплошной и свободномолекулярной сред. Температуры частицы и газа взяты 300 и 1000 К соответственно. Модель сплошной среды значительно завышает оценку интенсивности процессов тепло- и массообмена в наномасштабе.

Выше использовано неявное допущение, что частица не испаряется и реакция происходит на ее поверхности. Для испаряющейся частицы массовая скорость горения должна рассчитываться по соотношению [44]

$$\dot{m}_{p,cont} = 2\pi d_p \rho_a D_{ox} \times$$

$$\times \log \left( 1 + \frac{iY_{ox,a} H_r + c_p (T_a - T_s)}{L_v} \right), \quad (6)$$

где  $H_r$  — теплота реакции,  $c_p$  — удельная теплоемкость,  $L_v$  — скрытая теплота испарения.

Массовая скорость горения испаряющейся частицы приблизительно в два раза больше скорости горения твердой частицы.

### 1.3. Недостатки модели сплошной среды

Недавно выполненные работы выявили недостатки модели сплошной среды в прогнозировании характеристик зажигания наночастиц алюминия. В работе [57] на основе нестационарного баланса энергии изучено самовоспламенение наночастиц алюминия в воздухе при давлении 1 атм. Принимались в рассмотрение процессы теплопроводности и радиационных потерь в окружающий газ. Гетерогенный процесс окисления моделировался с помощью кинетической теории Мотта — Кабреры. С использованием свободномолекулярной модели теплообмена было предсказано, что частицы алюминия размером меньше 32 нм проявляют пирофорные свойства. При этом достигнуто разумное согласие с экспериментальными результатами [57]. При расчете по модели сплошной среды были значительно переоценены тепловые потери в окружающий газ, и в итоге получен критический размер 18 нм.

Подобный анализ использовался в [62] для исследования зависимости задержки воспламенения наночастиц металла в воздухе при атмосферном давлении. Диапазон размеров частиц полагался от 10 нм до 50 мкм. Исследование также было основано на анализе нестационарного энергетического баланса с учетом тепловых потерь в окружающий газ. Моделирование

процесса окисления частицы выполнено с использованием реакционной модели типа Аррениуса. Начальные температуры частицы и газа взяты равными 300 и 2000 К соответственно. Задержка зажигания оказалась линейно пропорциональной размеру наночастиц, но в противоположность этому квадратично зависимой от размера микрочастиц. Это объяснялось переходом от теплообмена по модели сплошной среды к теплообмену в свободномолекулярном режиме при изменении размера частицы от микромасштаба к наномасштабу. Экспериментальные данные свидетельствуют, что задержка зажигания наночастиц алюминия слабо зависит от размера [19]. Например, она сокращается всего только в два раза при уменьшении размера частицы алюминия от 1 мкм до 100 нм. Для микрочастиц задержка зажигания возрастает вчетверо при увеличении размера частиц в два раза [58]. В дальнейшем необходимо выяснить, почему влияние размера частицы на задержку зажигания в эксперименте ниже, чем в расчете.

При горении наночастиц алюминия преимущественно реализуется свободномолекулярный режим течения. Температура адиабатического пламени частиц алюминия в кислородной среде примерно равна 4000 К. При такой высокой температуре длина свободного пробега молекул на порядок превышает размер частиц. В работе [66] с использованием анализа нестационарного энергетического баланса были рассчитаны температура пламени и время сгорания частиц алюминия размером 80 нм в азотно-кислородной смеси при давлении 20 атм и температуре 1500 К. Молярная концентрация кислорода в газе 20 %. Полагалось, что скорость реакции контролируется столкновениями молекул газа с поверхностью частиц. Эксперименты в ударной трубе были проведены в подобных условиях. При этом температуру пламени и время сгорания частиц определяли на основе регистрации интенсивности свечения частицы. Измеренная температура пламени частицы размером 80 нм равнялась 3200 К, а время сгорания примерно 100 мкс при давлении 20 атм [66]. Модель теплообмена в сплошной среде предсказывала время сгорания на три порядка меньше, чем определено в эксперименте. Удовлетворительно согласуются с экспериментом лишь результаты расчета по модели свободномолекулярного теплообмена.

В работе [65] представлена теоретическая

модель гетерогенного горения металлических частиц в переходном режиме тепло- и массообмена. Рассматривался массовый и энергетический баланс для частицы и газа. Предполагалось, что частица не испаряется и скорость горения обусловлена диффузией паров окислителя к ее поверхности. Для облегчения сравнения с экспериментальными данными модель была использована для расчета времени горения частиц циркония в воздухе при давлении 1 атм. Качественно подобные результаты ожидалось получить для частиц алюминия. Размер частиц изменялся в диапазоне 1 ÷ 200 мкм. Для частиц диаметром меньше 10 мкм отклонение от классического закона  $d^2$  становится всё более заметным и время горения начинает линейно зависеть от размера частиц. Это находится в качественном согласии с экспериментальными данными. Заметим, что по модели сплошной среды время горения квадратично зависит от размера частиц, что противоречит экспериментальным наблюдениям. Рассогласование между теорией и экспериментом можно объяснить влиянием конечной скорости химической реакции. Отсюда видно, что модель сплошной среды не позволяет корректно описывать поведение наночастиц алюминия при зажигании и горении.

## 2. МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ

Горение наночастиц алюминия включает в себя различные физико-химические процессы, такие как тепло- и массообмен между частицей и газом, фазовые превращения в оксидном слое и экзотермические химические реакции. На рис. 5 показаны ключевые процессы, происходящие при горении наночастиц алюминия в кислороде. Частицы покрыты оксидной пленкой ( $Al_2O_3$ ) толщиной 2 ÷ 4 нм [46]. Горение проходит по гетерогенному механизму на поверхности частицы. Молекулы окислителя диффундируют к поверхности частицы и реагируют с атомами алюминия. Выделяющаяся энергия расходуется на нагрев частицы и передается в окружающий газ за счет конвективного и лучистого теплообмена. Скорость горения контролируют три основных процесса: диффузия в газовой фазе, диффузия сквозь оксидную пленку частицы, химическая реакция [67].

### 2.1. Диффузия в газовой фазе

В условиях, контролируемых диффузией,

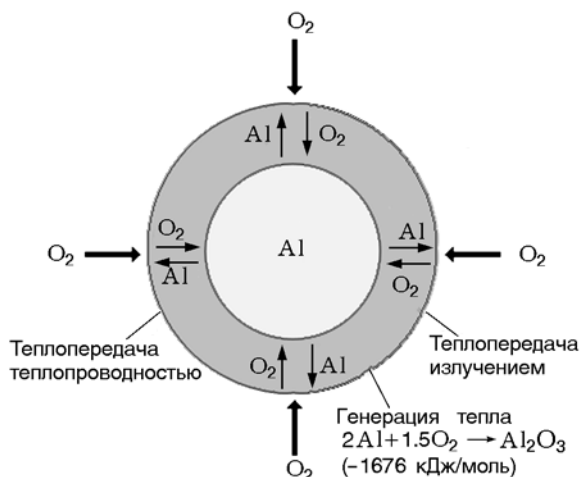


Рис. 5. Ключевые физико-химические процессы при горении наночастиц алюминия в кислороде

скорость реакции намного выше, чем скорость диффузии реагирующих веществ. Скорость горения частиц зависит от массового расхода реагентов. Интегрирование уравнений (4) и (5) дает выражения для времени горения частиц алюминия в аналитическом виде:

$$t_{b,diff,cont} = \frac{\rho_p d_p^2}{8\rho_a D_{ox} \log(1 + iY_{ox,a})}, \quad \text{Kn} < 0.01, \quad (7)$$

$$t_{b,diff,free} = \frac{\rho_p d_p}{i\rho_a Y_{ox,a} M_a} \sqrt{\frac{\pi R T_a M_{ox}}{2}}, \quad \text{Kn} > 10. \quad (8)$$

В рамках модели сплошной среды время горения квадратично пропорционально размеру частиц и не зависит от давления газа, так как влияние давления на плотность и коэффициент диффузии газа оказывается взаимно противоположным. В свободномолекулярном режиме время горения линейно зависит от размера частиц и обратно пропорционально давлению. Для рассматриваемой температуры ( $\approx 3000$  К) допущения модели сплошной среды действительны для частиц диаметром  $\approx 70$  мкм при давлении 1 атм. Свободномолекулярный режим преобладает при горении частиц размером меньше 100 нм. Аналитические выражения для времени горения частиц промежуточного размера не получены.

Коэффициент диффузии кислорода в воздухе определяется выражением [68]

$$D_{ox} = k_1 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{k_2} \frac{p_0}{p}, \quad (9)$$

где  $T$  измеряется в градусах Кельвина,  $p$  — в атмосферах,  $T_0$  — референтная температура (1 К),  $p_0$  — референтное давление (1 атм),  $k_1 = 1.13 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $k_2 = 1.724$ .

Рассчитанное время горения частиц алюминия диаметром 80 нм составляет  $10^{-8} \div 10^{-7}$  с при давлении 8 атм. В работе [69] приведены данные по времени горения частиц алюминия размером 80 нм в ударной трубе в азотно-кислородной смеси газов при давлении 8 и 32 атм в диапазоне температуры  $1200 \div 2200$  К. Время горения определяли по результатам регистрации интенсивности свечения частицы. Временной период, соответствующий интервалу времени между 10%-м и 90%-м значениями интеграла светимости, принят за время горения. Экспериментально измеренное время оказалось порядка  $10^{-4}$  с, что на порядки больше результатов теоретических расчетов для контролируемых диффузией условий. Следовательно, процессы диффузии в газовой фазе не определяют скорость горения наночастиц алюминия.

## 2.2. Диффузия сквозь оксидную пленку частицы

В случае, когда процесс горения контролирует диффузия сквозь оксидную пленку частицы, время горения можно найти по формуле [70]

$$t_b = \frac{\rho_p d_p^2}{32D_1 C_{ox,a}}, \quad (10)$$

где  $C_{ox,a}$  — молярная концентрация кислорода в газе,  $D_1$  — коэффициент диффузии через пленку оксида, который обычно слабо определен.

В работе [71] методом молекулярной динамики проведено моделирование механохимического поведения наночастиц алюминия диаметром 5.6 и 8.0 нм. Толщина оксидного слоя равнялась 1 и 2 нм. Частицы нагревали от 300 до 3000 К со скоростью  $10^{12}$  К/с. Окисление частицы происходило за счет диффузии кислорода. Коэффициент диффузии сквозь оксидную пленку в диапазоне температуры

1 000 ÷ 2 000 К составил  $10^{-9} \div 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ . Подставив коэффициент диффузии в выражение (10), авторы получили время горения  $10^{-6} \div 10^{-4} \text{ с}$ , что сравнимо с измеренным временем горения  $\approx 10^{-4} \text{ с}$ . Заметим, что в расчетах по молекулярной динамике не учитывается присутствие дефектов в слое оксида. На практике дефекты в оксидной пленке облегчают ее разрушение во время плавления ядра и/или при полиморфных фазовых превращениях в оксидном слое [30, 31]. Существующие трещины могут залечиваться в процессе окисления, однако при этом непрерывно образуются новые. Вероятно, оксидный слой служит лишь слабым препятствием при горении наночастиц алюминия. Необходимы дальнейшие исследования роли оксидного слоя при горении частицы.

Описание диффузии кислорода сквозь оксидную пленку составляет первостепенную задачу при исследовании процессов при температуре ниже, чем в точке плавления металла (933 К), и/или при малой скорости нагрева ( $< 10^3 \text{ К/с}$ ). В работе [70] исследовали окисление наночастицы алюминия, используя методику масс-спектрометрии одиночной частицы при температуре до 1 373 К и низкой скорости нагрева ( $< 10^3 \text{ К/с}$ ). Размер частиц изменялся в диапазоне 50 ÷ 150 нм. Материал частицы не реагировал полностью. Например, при температуре 1 373 К только около 40 % массы частицы превращалось в оксид после 15 с нагрева. Экспериментальные данные свидетельствуют, что окисление контролировалось диффузией молекул сквозь оксидную пленку частицы. Это противоречит наблюдениям, сделанным авторами [69], которые проводили опыты в ударной трубе при более высоких скоростях нагрева ( $10^6 \div 10^8 \text{ К/с}$ ) и температурах (1 200 ÷ 2 200 К). Измеренное время горения частиц диаметром 80 нм составило  $\approx 10^{-4} \text{ с}$ , что на порядки меньше величин, полученных в [70]. Вероятно, в [70] исследовались процессы, предшествующие зажиганию, в то время как в [69] изучалось горение наночастиц алюминия. В работе [72] проведен термогравиметрический анализ процесса низкотемпературного окисления нано- и микрочастиц алюминия. Размер частиц изменялся от 100 нм до 25 мкм. Оценка начальной толщины оксидного слоя получена путем измерения прибавки массы частиц при химическом реагировании (окислении) и составила 3.6 нм. В ходе нагрева частиц зарегистрирован двухстадийный процесс. На первой ста-

дии происходило формирование оксидного слоя толщиной 6 ÷ 10 нм за счет химической реакции. Вторая стадия была намного медленнее и включала в себя как диффузию окислителя сквозь оксидную пленку, так и химическую реакцию.

Теоретическая модель горения наночастиц алюминия в чистом кислороде представлена в [73]. Полагалось, что скорость горения контролируется диффузией через оксидную пленку. Результаты расчетов показали, что время горения квадратично зависит от размера частиц, что противоречит экспериментальным данным. На практике размер частицы намного меньше влияет на время горения: зависимость времени от диаметра существенно слабее линейной. Всё это соответствует представлениям, что диффузия сквозь оксидную пленку не является фактором, контролирующим скорость горения наночастиц алюминия.

### 2.3. Химическая кинетика

Можно предположить, что химическая кинетика контролирует скорость горения наночастиц алюминия. Эту гипотезу подтверждают эмпирические факты, представленные в § 4.3. Для кинетически контролируемых условий скорость диффузии реагентов намного выше скорости химической реакции. Формула для массовой скорости горения частицы имеет вид [44]

$$\dot{m}_{b,chem} = \pi d_p^2 M_{Al} k p_a X_{ox,a} \quad [\text{г/с}], \quad (11)$$

где  $k$  — константа скорости реакции,  $M_{Al}$  — молекулярная масса алюминия,  $X_{ox,a}$  — молярная доля.

Выражение (11) можно проинтегрировать и получить аналитическое выражение для времени горения частицы в кинетически контролируемых условиях:

$$t_{b,chem} = \frac{\rho_p d_p}{2 M_{Al} k p_a X_{ox,a}}, \quad (12)$$

а константа скорости реакции имеет следующий вид:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (13)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  — энергия активации.



Для кинетически контролируемых условий время горения линейно зависит от размера частицы и более сильно от давления и температуры окружающего газа. Константа скорости химической реакции может быть получена из экспериментальных данных [69]. Размер частиц равен 80 нм, газ состоит из 50 молярных долей кислорода и 50 молярных долей азота. Энергия активации установлена путем согласования расчетных и экспериментальных зависимостей времени горения от температуры. При  $p = 8$  атм энергия активации равна 71.6 кДж/моль, а время горения — 0.29 мс при  $T = 1400$  К [69]. После подстанов-

ки этих величин в уравнения (12), (13) получено значение предэкспоненциального множителя  $1618.5$  моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$ ).

Из сравнения времен диффузии и химической реакции можно определить критический размер частицы, при котором происходит переход от диффузионных условий к кинетически контролируемым. На рис. 6 показано время горения частицы в диффузионно и кинетически контролируемых условиях при давлении 1 и 100 атм. Диффузия протекает быстрее химической реакции для частиц диаметром меньше критического значения 100 мкм при  $p = 1$  атм. Скорость горения частиц диаметром больше 100 мкм контролируется процессом диффузии. Критический размер снижается со 100 до 1 мкм при увеличении давления с 1 до 100 атм. Горение наночастиц алюминия контролируется кинетическими условиями во всем диапазоне давления 1 ÷ 100 атм.

### 2.4. Альтернативные механизмы

В литературе имеются альтернативные теории, объясняющие механизм горения наночастиц алюминия. Авторы [74, 75] предложили механизм диспергирования расплавленной частицы, который применим при высокой скорости нагрева ( $>10^6$  К/с). На рис. 7 показана схема механизма плавления — диспергирования наночастицы алюминия. Плавление ядра алюминия создает давление 1 ÷ 4 ГПа, что вызывает растрескивание оксидной пленки. Нарушение баланса давления между ядром и поверхностью ведет к образованию волны разгрузки и диспергированию малых кластеров

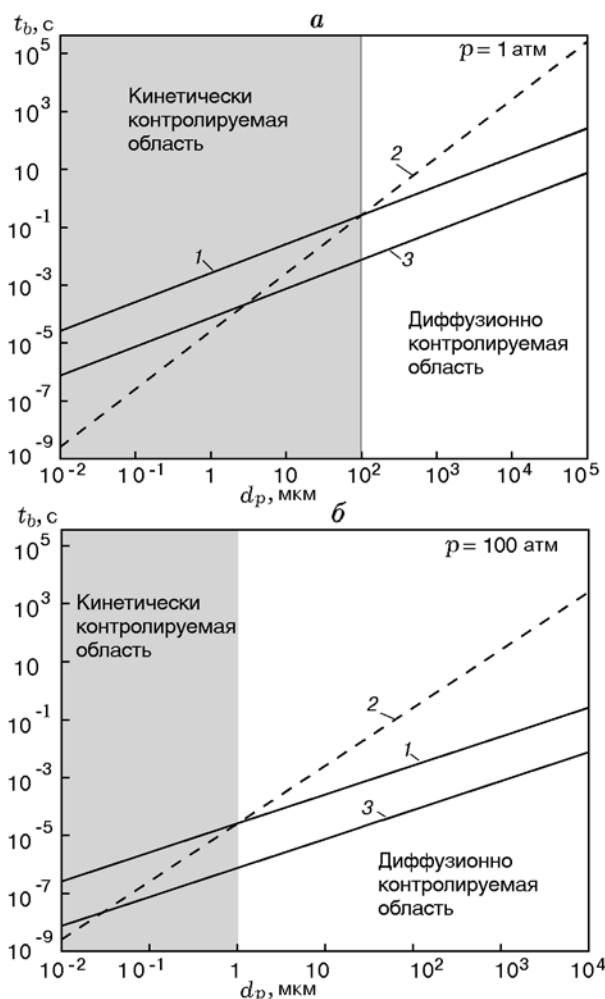


Рис. 6. Сравнение времени горения частиц Al на воздухе в диффузионно и кинетически контролируемых условиях при давлении 1 и 100 атм:

1 — химическая кинетика (3000 К), 2, 3 — диффузия: 2 — в сплошной среде, 3 — в свободномолекулярной

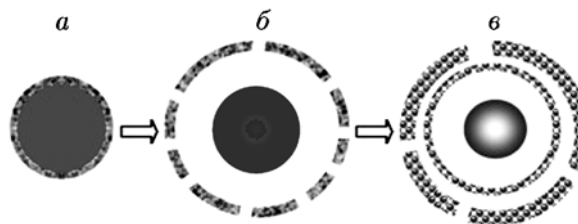


Рис. 7. Схема механизма горения наночастиц алюминия по типу плавление — диспергирование при высокой скорости нагрева ( $>10^6$  К/с) [74]:

*a* — алюминиевое ядро, покрытое оболочкой оксида, *б* — быстрое плавление Al, ведущее к раскалыванию оксидной пленки, *в* — волна разгрузки, распространяющаяся к центру расплавленного ядра Al, генерирующая давление, которое диспергирует малые кластеры Al

жидкого алюминия. Кластеры жидкого алюминия реагируют с газообразным окислителем. В работе [76] методом абсорбционной спектроскопии определяли присутствие паров алюминия. Опыты проводили с частицами диаметром 80 нм в ударной трубе, заполненной аргоном. Давление окружающего газа составляло 7 атм. Температура газа снижалась последовательно с 3000 К с шагом 100 К до тех пор, пока пики паров алюминия не исчезали в абсорбционном спектре. Они появлялись при температуре выше 2275 К. Если бы кластеры алюминия присутствовали, должны были бы зафиксироваться сигналы от паров алюминия, соответствующие сигналам от паров алюминия, соответствующие их равновесному парциальному давлению. Полученные данные согласуются с представлениями о том, что при плавлении ядра алюминия не происходит скалывания оксидной пленки и диспергирования кластеров алюминия [76]. Предлагаемый механизм диспергирования расплавленных наночастиц алюминия требует дальнейшего детального изучения.

Моделирование методом молекулярной динамики позволяет детально исследовать механизм горения наночастиц алюминия. В работах [77, 78] указанным методом изучали горение наночастиц алюминия диаметром 26, 36 и

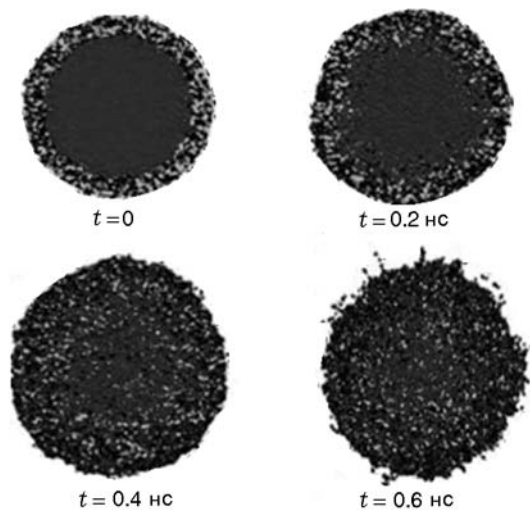


Рис. 8. Эволюция во времени центрального среза частицы алюминия диаметром 26 нм, покрытой слоем оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 3 нм: изображения получены с помощью расчетов методом молекулярной динамики; черные точки — атомы Al в ядре частицы, темно-серые точки — атомы Al в оксидной оболочке, светло-серые точки — атомы кислорода в оксидной оболочке

46 нм. Толщина оксидной пленки принята равной 3 нм. Зажигание происходило при нагреве частиц до температуры 1100 К. На рис. 8 показано центральное сечение частицы алюминия диаметром 26 нм в различные моменты времени. Атомы ядра алюминия реагировали с атомами кислорода оксидной пленки, обеспечивая нагрев частицы выше температуры плавления пленки. Раскалывание и фрагментация пленки не наблюдались. После плавления пленки атомы алюминия выделялись в окружающий газ. Температура начала выделения паров металла не зависит от размера частиц, тогда как момент начала выделения и время задержки до достижения наивысшей скорости изменения температуры снижались вместе с уменьшением размера частиц. Это согласуется с фактом увеличения химической активности при уменьшении размера частицы, но экспериментальные подтверждения этого механизма до сих пор не получены.

### 3. ТИПЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ

#### 3.1. Газофазное и гетерогенное горение

Частицы алюминия могут реагировать по газофазному или гетерогенному механизму в зависимости от размера частицы, давления и типа окислителя. В табл. 1 представлены свойства алюминия и его оксида. Температуры плавления и кипения алюминия ниже, чем у его оксида. Например, при  $p = 1$  атм температуры кипения алюминия и оксида равны 2791 и 4000 К соответственно. Теплота образования оксида алюминия ниже, чем количество

Таблица 1  
Теплофизические свойства алюминия и оксида алюминия

Параметр	Значение
$T_{m,Al}$ , К	933
$T_{boil,Al}$ , К*	2791
$T_{m,ox}$ , К	2350
$T_{boil,ox}$ , К*	4000
$\Delta H_{f,ox}$ , кДж/моль**	-1676
$H_{T_{boil,ox}} - H_{298} + \Delta H_{boil,ox}$ , кДж/моль	2550

\*1 атм, \*\*298 К.

Таблица 2

Температура адиабатического пламени и состав продуктов горения алюминия в различных окислителях при давлении 1 атм

Реагенты	$T_{ad}$ , К	Продукты (молярная концентрация >1 %)
$2Al(s) + 1.5O_2$	3977.0	Al, AlO, Al <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O, O <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)
$2Al(s) + 1.5(O_2 + 3.76Ar)$	3624.8	Al, AlO, Al <sub>2</sub> O, Ar, O, O <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)
$2Al(s) + 1.5(O_2 + 3.76N_2)$	3546.5	Al, AlO, Al <sub>2</sub> O, NO, N <sub>2</sub> , O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)
$2Al(s) + 3N_2O$	3746.9	Al, AlO, Al <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NO, N <sub>2</sub> , O, O <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)
$2Al(s) + 3H_2O$	3052.8	H, H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, AlOH, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)
$2Al(s) + 3CO_2$	3144.4	CO, CO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)
$2Al(s) + 3CO$	2277.2	Al, Al <sub>2</sub> O, CO, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a), C(gr)
$2Al(s) + 1.5F_2$	4414.5	Al, AlF, AlF <sub>2</sub> , F
$2Al(s) + 1.5(F_2 + 3.76Ar)$	3873.5	AlF, AlF <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub> , Ar, F

Примечание. (s) — твердый, (l) — жидкий, (a) — аморфный, (gr) — графит.

энергии, которое необходимо для нагрева оксида до температуры кипения и его испарения. Соответственно, температура адиабатического пламени частиц алюминия в чистом кислороде не превосходит температуру кипения оксида. Горение в газовой фазе возможно потому, что температура кипения алюминия ниже, чем у его оксида [79, 80]. В табл. 2 представлены температура адиабатического пламени и продукты реакции частиц алюминия с различными окислителями при  $p = 1$  атм. Вычисления проведены с использованием программы NASA Chemical Equilibrium with Applications (CEA) [81]. В большинстве случаев температура адиабатического пламени ниже температуры кипения оксида (4000 К). Исключением является пара Al—F<sub>2</sub>, которая характеризуется температурой пламени  $\approx 4400$  К. Горение частиц алюминия во фторе сходно с горением капли углеводородов благодаря сублимации AlF<sub>3</sub>. Температура адиабатического пламени металла с окислителем, за исключением оксида углерода, выше температуры кипения алюминия. Таким образом, газофазные реакции возможны для большинства окислителей при  $p = 1$  атм.

Давление газа оказывает значительное влияние на тип горения частиц алюминия. На рис. 9 представлены зависимости температуры адиабатического пламени частиц алюминия от давления в стехиометрических условиях при вариации окислителей и размеров частиц. Температура пламени ниже температуры кипения

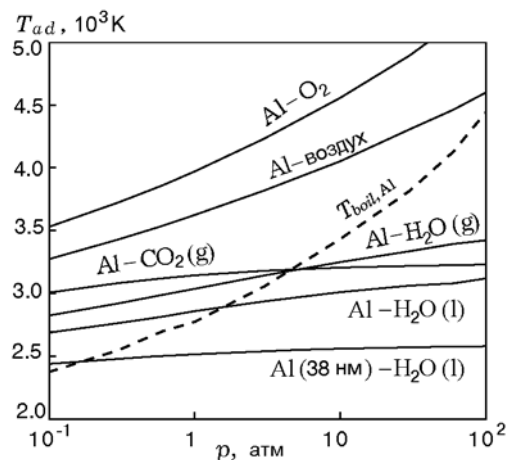


Рис. 9. Влияние давления на температуру адиабатического пламени для различных окислителей и размеров частиц

алюминия при давлении выше порогового. Пороговое значение давления примерно равно 2, 5 и 100 атм для водяного пара, углекислого газа и воздуха соответственно. Таким образом, гетерогенная реакция имеет большее значение для таких окислителей, как вода и углекислый газ, особенно при высоком давлении. Размер частицы также может повлиять на реализуемый тип горения при данном давлении. Например, пороговое давление снижается с  $\approx 2.0$  до 0.2 атм при уменьшении диаметра частиц от 1 мкм до 38 нм. Это объясняется тем фактом, что массовая доля оксидного слоя больше у на-

ночастиц. Например, у частицы алюминия размером 38 нм на него приходится 47 % общей массы [46]. Температура адиабатического пламени в воде снижается примерно на 500 К при уменьшении размера с 1 мкм до 38 нм. Поэтому горение в воде должно происходить гетерогенно на поверхности наночастицы в рабочем диапазоне давления  $1 \div 100$  атм.

Для частиц микронного размера и более крупных многочисленные исследования показали, что газофазные реакции происходят в газовых средах, содержащих кислород [82–85], а поверхностные реакции — в воде и углекислом газе [84, 86, 87]. Авторы [84] исследовали горение частиц алюминия размером 210 мкм в воздухе, углекислом газе и водяном паре при атмосферном давлении. Частицы поджигали лазером, и они падали под действием сил гравитации. Наличие удаленного диффузионного пламени в воздухе предполагает, что реакция появляется на конечном расстоянии от поверхности частицы. Это подтверждается результатами анализа химического равновесия. Профили температур и концентраций компонентов измеряли методами планарной лазерно-индукционной флуоресценции (PLIF) и электронно-зондового микроанализа. Пики концентраций AlO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зарегистрированы при значениях отношения диаметра пламени к диаметру частицы  $d_f/d_p = 2.0 \div 2.8$  и  $d_f/d_p = 2.4 \div 3.5$  соответственно. Температура достигала своего максимального значения 3800 К при  $d_f/d_p = 5.0 \div 6.0$ . Измеренный температурный пик примерно равен температуре адиабатического пламени для пары алюминий — воздух при давлении 1 атм ( $\approx 3500$  К). Подобный результат получен в [88] для частиц алюминия размером 90 и 250 мкм при горении в кислородной среде при давлении 1 атм. При концентрации кислорода выше 10 % температура пламени равнялась 3273 К.

Концентрация окислителя в газе — важный параметр, который определяет расстояние, на которое отходит пламя. Авторы [85] изучали горение частиц размером 50 мкм в аргон-кислородной смеси. Частицы поджигали фокусированным лазерным лучом, и в течение всего процесса горения вели микрокиносъемку. Диаметр пламени определялся по крайним положениям радиальной интенсивности свечения. Измеренное относительное расстояние отхода пламени ( $d_f/d_p$ ) увеличилось с 2.8 до 5.9 при повышении концентрации окислителя с 10

до 50 %. Это еще раз подтверждает тот факт, что при горении микрочастиц алюминия в газах, содержащих кислород, реакция проходит в газовой фазе.

Поверхностная реакция наиболее важна для таких окислителей, как углекислый газ и водяные пары. Для углекислого газа измеренная температура ( $\approx 3200$  К) примерно равна адиабатической температуре пламени [89, 90]. Пиковая концентрация AlO достигается при  $d_f/d_p = 1.3$ . Относительное расстояние отхода пламени при горении в парах воды равно  $\approx 1.5$  [91].

Авторы [86] исследовали горение частиц алюминия размером 60 мкм в углекислом газе в диапазоне давления  $0.1 \div 2.0$  МПа в условиях электродинамической компенсации силы веса. Частицы поджигали лазером. Интенсивность излучения монотонно уменьшалась с увеличением расстояния от поверхности частицы. В работе [87] измерена температура пламени частиц размером  $5 \div 10$  мкм в ударной трубе в углекислом газе при повышенном давлении ( $>1$  атм). Температуру пламени вычисляли по данным интенсивности излучения света частицей. Полученные значения  $3000 \div 3100$  К близки к температуре кипения алюминия при повышенном давлении. Этот результат свидетельствует в пользу идеи о том, что горение микрочастиц алюминия в углекислом газе происходит на поверхности (или близко к поверхности) частицы.

### 3.2. Температура пламени наночастиц алюминия

Фактическая температура пламени наночастиц алюминия значительно меньше ее адиабатического аналога из-за тепловых потерь в окружающий газ. На рис. 10 представлены измеренные температуры пламени частиц алюминия в газе, содержащем кислород, как функция размера частиц при различных давлениях и концентрациях кислорода [66, 69, 82, 88, 92, 93]. Измерения при атмосферном давлении соответствуют частицам, зажигаемым лазером, а при более высоком давлении — частицам, зажигаемым ударной волной. Температура пламени рассчитана на основе измерений интенсивности излучения света частицей. Для микрочастиц алюминия измеренная температура пламени практически совпадает с адиабатической. Например, при давлении 1 атм температура пламени частиц размером  $210 \div 250$  мкм

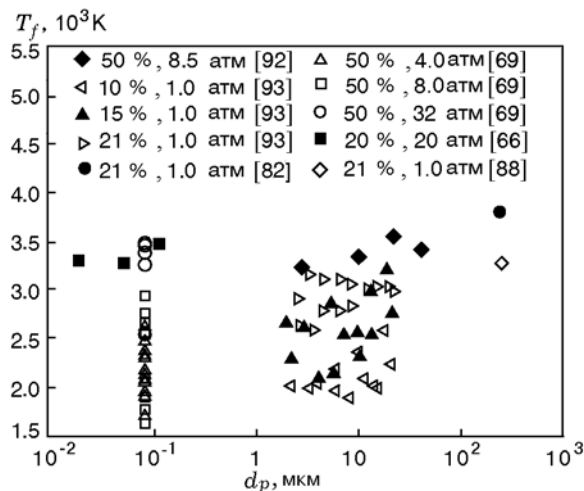


Рис. 10. Измеренная температура пламени частиц алюминия в газе в зависимости от диаметра частиц при различных давлениях и концентрациях кислорода

в воздухе составляет  $3273 \div 3800$  К, т. е. приблизительно такая же, как температура адиабатического пламени  $3500$  К [82, 88]. Температура пламени частиц размером  $\approx 20$  мкм увеличивается с  $2200$  до  $3100$  К при росте концентрации кислорода с  $10$  до  $21$  %. Такая зависимость согласуется с результатами анализа химического равновесия [81]. Отметим, что в эксперименте наблюдается большой разброс значений температуры пламени (до  $500$  К [93]). Тем не менее результаты действительно свидетельствуют об уменьшении температуры пламени с понижением доли кислорода в окружающей среде.

Температура пламени наночастиц алюминия значительно ниже адиабатической, особенно при низком давлении. Например, при концентрации кислорода  $50$  % измеренная температура пламени частиц размером  $80$  нм примерно равна  $1630$  К при  $p = 8$  атм. Разброс получаемых данных можно объяснить различием значений температуры окружающего газа [69], которая варьировалась в диапазоне  $1200 \div 2100$  К. Температура пламени росла с увеличением давления и достигла  $3450$  К при  $p = 32$  атм. Температура кипения алюминия также росла с ростом давления и составила  $3800$  К при  $p = 32$  атм. Поверхностные реакции важны даже при более высоком давлении кислородной среды. Температура пламени наночастиц слабо зависит от размера частиц. Тем не менее, для подтверждения такой тен-

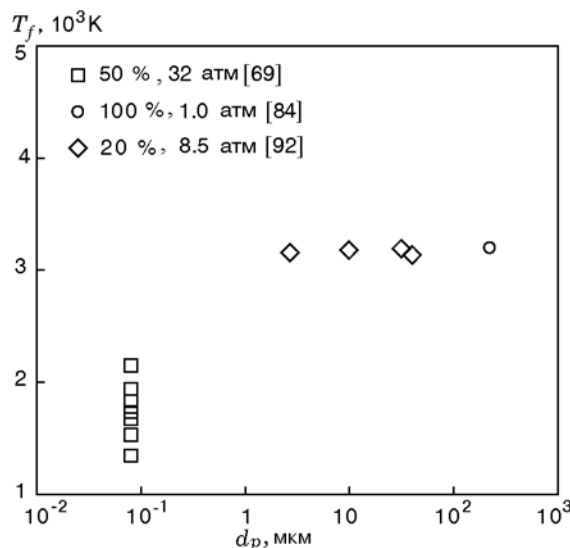


Рис. 11. Измеренная температура пламени частиц алюминия в газе в зависимости от диаметра частиц при различных давлениях и концентрациях углекислого газа

денции необходимы дальнейшие исследования.

Зависимость температуры пламени от размеров частицы регистрируется и для других окислителей. На рис. 11 показаны результаты измерения температуры пламени частиц алюминия в среде углекислого газа при различных давлениях и концентрациях в виде функции от размера частиц [69, 84, 92]. Для частиц размером более  $1$  мкм температура пламени достигает  $\approx 3000$  К. Данные [84] соответствуют опытам в чистом  $\text{CO}_2$  при  $p = 1$  атм. В [69, 92] получены данные при меньших концентрациях окислителя ( $20$  и  $50$  %) и более высоких давлениях ( $8.5$  и  $32$  атм). Температура пламени частиц размером  $80$  нм варьируется в диапазоне  $1345 \div 2151$  К в зависимости от температуры окружающего газа. Эти значения существенно ниже температуры адиабатического пламени и температуры кипения алюминия. Горение наночастиц алюминия в углекислом газе должно протекать гетерогенно во всем исследованном диапазоне давления.

Очевидно, что тепловые потери в окружающий газ оказывают значительное влияние на температуру пламени наночастиц алюминия. В работе [66] исследовали горение частиц в ударной трубе в кислородно-азотной смеси при давлении  $20$  атм и температуре  $1500$  К. Размер частиц варьировался в диапазоне  $18 \div 110$  нм. Молярная концентрация кислорода была  $20$  %.

Измеренная температура пламени частиц размером 80 нм в газе, содержащем кислород, равнялась  $\approx 3\,170$  и  $2\,375$  К при 20 и 3.5 атм соответственно. Время горения частицы примерно 100 мкс. Были проведены сопутствующие теоретические исследования и методом нестационарного энергетического баланса рассчитаны время горения и температура пламени. Предполагалось, что скорость горения контролируется столкновением молекул окислителя с поверхностью частицы. Тепловые потери в окружающий газ обусловлены теплопроводностью и лучистым теплообменом. Уравнение теплового баланса имеет вид

$$m_p c_p \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_{gen} - \dot{Q}_{rad} - \dot{Q}_{cond}, \quad (14)$$

где  $m_p$  — масса частицы. Скорость выделения тепла в ходе химической реакции рассчитывалась по формуле

$$\dot{Q}_{gen} = A_p \varphi N_{ox} \frac{vq}{4}, \quad (15)$$

где  $A_p$  — площадь поверхности частицы,  $\varphi$  — вероятность прилипания,  $N_{ox}$  — численная концентрация молекул окислителя,  $v$  — скорость молекул,  $q$  — теплота реакции.

Вероятность прилипания соответствует доле столкновений, в результате которых происходит химическая реакция. Лучистый теплообмен и теплопроводность выражаются в виде

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon_p k_B A_p (T_p^4 - T_a^4), \quad (16)$$

$\dot{Q}_{cond} =$

$$= \alpha \pi d_p^2 \frac{p_a}{8} \sqrt{\frac{8k_B T_a}{\pi m_a}} \left( \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) \left( \frac{T_p}{T_a} - 1 \right), \quad (17)$$

где  $\varepsilon_p$  — степень черноты частиц.

Достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными достигается при  $\alpha = 0.0035$  и  $\varphi = 0.0009$ . Такое значение коэффициента аккомодации  $\alpha$  согласуется с пределом Альтмана для коэффициента аккомодации энергии [94]:

$$\alpha < \frac{\theta^2}{[2(c_v/R) + 1]T_a T_p}, \quad (18)$$

где  $c_v$  — молярная удельная теплоемкость газа,  $\theta = 428$  К — дебаевская температура алюминия.

Скорость теплопередачи пропорциональна давлению газа, в то время как лучистый теплообмен не зависит от давления. Поскольку коэффициент аккомодации значительно ниже единицы, в действительности интенсивность теплопередачи мала по сравнению с теоретическими значениями при полной аккомодации энергии. Лучистый теплообмен наиболее важен для наноразмерных объектов. В результате оказалось, что суммарная теплопередача — относительно слабая функция давления газа. Тем не менее из выражения (15) видно, что скорость реакции пропорциональна давлению газа. Соответственно, для наночастиц при повышенном давлении реализуется более высокая температура пламени. Теоретический анализ [66] объясняет зависимость температуры пламени наночастиц алюминия от давления.

### 3.3. Спектры излучения и поглощения

Моноксид алюминия (AlO) — важный промежуточный газообразный продукт горения частиц алюминия. Наличие AlO обнаруживается по острому пику в спектре интенсивности излучения в диапазоне длин волн  $460 \div 530$  нм [66]. AlO присутствует только в зоне высокой температуры. Таким образом, по спектральному поведению излучения AlO можно сделать вывод о температуре пламени. Авторы [76] использовали абсорбционную спектроскопию для обнаружения AlO во время горения частиц алюминия в кислородной среде в ударной трубе. Молярная доля окислителя равнялась 40 %, давление окружающего газа 7 атм. Использовались частицы размером 2 мкм и 80 нм. Температура газа понижалась с 2400 К с шагом  $\approx 100$  К, пока удавалось регистрировать сигнал AlO в спектре. AlO обнаружен при минимальных температурах 2083 и 1996 К для микро- и наночастиц алюминия соответственно. Общеизвестно, что температура зажигания наночастиц алюминия составляет 900 К. В связи с этим большинство экспериментов по горению наночастиц алюминия проводится при температуре значительно ниже 2000 К. Согласно результатам [76] в большинстве экспериментов AlO не обнаружен при горении наночастиц алюминия.

Результаты недавних исследований [66, 69] указывают, что слабое или незначительное излучение AlO наблюдается при горении наночастиц алюминия при давлениях 20 атм в кислородной

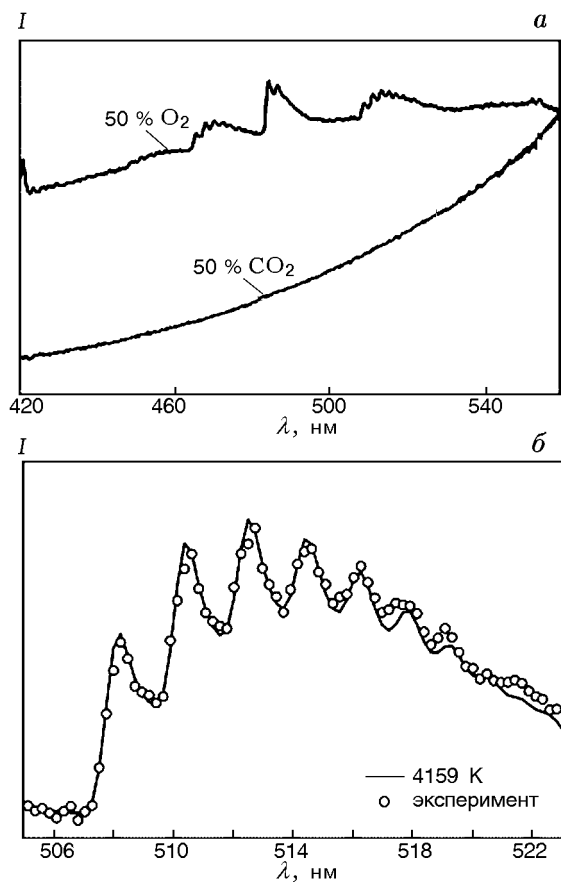


Рис. 12. Эмиссионные спектры при горении частицы диаметром 80 нм в смесях азота с кислородом и углекислым газом при  $p = 32$  атм и  $T = 1900$  К (а). Измеренный и аппроксимирующий спектры излучения частицы того же размера в кислородной среде при  $T = 1600$  К и  $p = 32$  атм [69] (б)

среде и 32 атм в углекислом газе. Заметное излучение АЮ обнаружено, однако, при горении в кислородной среде при  $p = 32$  атм (рис. 12). При этом давлении и температуре газа 1600 К температура, полученная при обработке спектра излучения АЮ, составила  $4159 \pm 200$  К при молярной доле кислорода 50 %. Температура частицы, определенная с помощью пирометра, оказалась равной  $\approx 3500$  К. Таким образом, при  $p = 32$  атм реакции могут протекать на поверхности наночастицы или близко к ней. Это справедливо и при более низком давлении. Интенсивность излучения света частицей можно использовать для определения времени горения. На рис. 13 показано изменение интенсивности излучения во времени для частицы размером 80 нм, горящей в смеси 50 %  $\text{CO}_2$  и 50 %  $\text{N}_2$  при температуре 1760 К и давлении

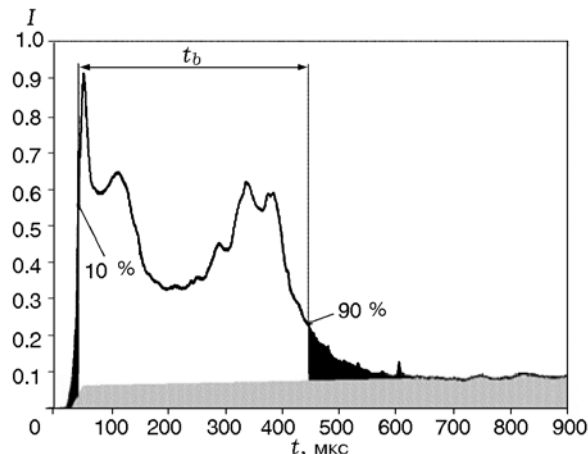


Рис. 13. Изменение во времени интенсивности света, излучаемого частицей диаметром 80 нм, горящей в смеси 50 %  $\text{CO}_2$  + 50 %  $\text{N}_2$  при  $T = 1760$  К и  $p = 32$  атм [69]:

$t_b$  — интервал времени между точками, соответствующими 10 и 90 % величинами интеграла сигнала свечения частицы; серый тон соответствует фоновому излучению

32 атм. Время горения определялось по временному интервалу между значениями 10 и 90 % общего интеграла интенсивности излучения.

### 3.4. Влияние параметров теплообмена на расстояние отхода пламени

Переход от режима теплообмена сплошной среды к свободномолекулярному режиму сопровождается продвижением пламени ближе к поверхности частицы [95]. Авторы [95] провели теоретический анализ горения частиц алюминия в воздухе, углекислом газе и воде. Считалось, что частицы окружены газофазным пламенем и температура частиц равна значению в точке кипения алюминия. При стационарном горении энергия, выделенная в пламени ( $\dot{Q}_c$ ), находится в равновесии с тепловыми потерями к частице ( $\dot{Q}_p$ ) и в окружающий газ ( $\dot{Q}_a$ ):

$$\dot{Q}_c = \dot{Q}_a + \dot{Q}_p. \tag{19}$$

Пламя газовой фазы представляет собой сферическую поверхность, и диаметр пламени полагался много больше длины свободного пробега молекул. Скорость тепловых потерь от пламени в окружающий газ выражается формулой

$$\dot{Q}_a = 2\pi d_f \lambda_a (T_f - T_a), \tag{20}$$

где  $T_f$  — температура пламени.

Скорость теплообмена между частицей и пламенем рассчитывали как по модели сплошной среды, так и по модели свободномолекулярного течения:

$$\dot{Q}_{p,cont} = 2\pi \frac{d_p d_f}{d_f - d_p} \lambda_a (T_f - T_p), \quad (21)$$

$$\dot{Q}_{p,free} = \frac{\alpha}{8} \pi d_p^2 p_a v \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left( 1 - \frac{T_p}{T_f} \right). \quad (22)$$

Коэффициент аккомодации энергии принят равным единице, чтобы максимизировать тепловой поток к частице. Скорость испарения алюминия зависит от скорости теплопередачи от пламени к частице. В итоге скорость тепловыделения за счет химической реакции может быть записана в виде

$$\dot{Q}_c = \dot{Q}_p \frac{H_r}{L_v}. \quad (23)$$

Оказалось, что частице заданного размера труднее поддерживать пламя большого размера из-за увеличенных тепловых потерь в окружающий газ и уменьшенной теплопередачи к частице. Рис. 14 иллюстрирует влияние размера частицы на максимальное значение отношения диаметров пламени и частицы ( $D = d_f/d_p$ ) при использовании различных окислителей. Модель сплошной среды предсказывает, что пламя отделено от поверхности частицы вне зависимости от размера частицы.

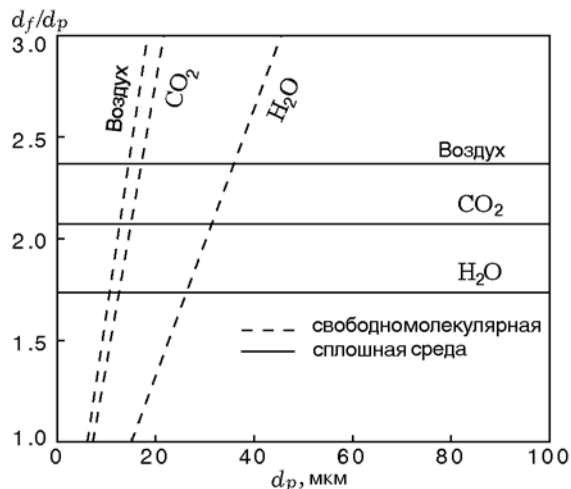


Рис. 14. Влияние диаметра частиц на максимальное значение отношения размеров пламени и частицы для различных окислителей [95]

Рассчитанные отношения диаметров пламени и частицы  $1.5 \div 2.0$  соответствуют экспериментальным данным. С другой стороны, свободномолекулярная модель предполагает, что пламя приближается к поверхности в случае частиц малого размера. Размер частиц, соответствующий  $D = 1$ , представляется критическим, при котором пламя «садится» на поверхность частицы. Рассчитанные критические диаметры частиц алюминия равны 6.1, 7.2 и 15.1 мкм при горении в воздухе, углекислом газе и парах воды соответственно. Согласно этим результатам горение наночастиц алюминия происходит на их поверхности независимо от типа окислителя.

### 3.5. Структура пламени частиц алюминия

Результаты экспериментальных и теоретических исследований дают возможность описать структуру пламени частиц алюминия в широком диапазоне их размеров (рис. 15). Для микронных и более крупных частиц характерна структура с отделенным диффузионным пламенем в газовой фазе. Температура растет с увеличением расстояния от поверхности частицы, достигая максимального значения в

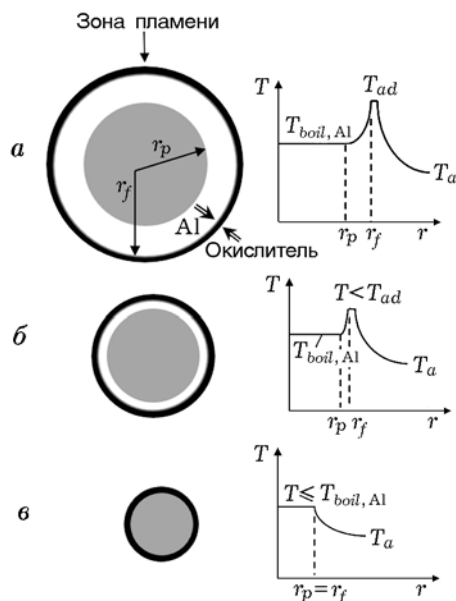


Рис. 15. Структура пламени частиц алюминия в воздухе:

*a* — частицы микронных и более крупных размеров (парофазное горение), *б* — микронные частицы (горение вблизи поверхности), *в* — наночастицы (поверхностное горение) [92]



зоне пламени, а затем постепенно снижается до температуры окружающей среды вдали от частицы. Максимальная температура близка к температуре адиабатического пламени системы Al — воздух. Для частиц меньшего размера становятся важны реакции на их поверхности и фронт пламени продвигается ближе к поверхности. Температура пламени значительно ниже адиабатической из-за тепловых потерь в окружающий газ. Для наночастиц алюминия реакции в основном происходят на их поверхности. Температура пламени практически равна температуре окружающего газа, особенно при низком давлении, и не превышает температуру кипения алюминия ( $T_{boil,Al}$ ). Температура снижается с увеличением расстояния от поверхности частицы.

## 4. ВРЕМЯ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦЫ

### 4.1. Режим диффузии (для микронных и более крупных частиц)

Один из важнейших параметров, характеризующих химическую активность частиц алюминия, это время горения одиночной частицы. Для микронных и более крупных частиц оно определяется по формуле  $t = ad_p^n$ , где  $n = 1.5 \div 2.0$  [85, 96–101]. Время горения слабо зависит от температуры и давления окружающего газа [99, 102]. Это служит свидетельством того, что скорость горения контролируется диффузией в смеси газов. В работе [103] представлено множество экспериментальных данных и выведена зависимость для времени горения одиночной частицы

$$t_b = \frac{cd_p^{1.8}}{X_{eff} p^{0.1} T_0^{0.2}}, \quad (24)$$

где  $X_{eff}$  — эффективная концентрация окислителя,  $X_{eff} = C_{O_2} + 0.6C_{H_2O} + 0.22C_{CO_2}$ ,  $p$  дано в атмосферах,  $T$  — в градусах Кельвина,  $d_p$  — в микрометрах,  $c = 7.35 \cdot 10^{-6}$  — константа. Отметим, что выражение (24) действительно только для микронных и более крупных частиц, которые горят в контролируемых диффузией условиях.

### 4.2. Переходный режим

Для частиц размером менее 10 мкм влияние химической кинетики на время горения

значительно. Авторы [92] измерили время горения микрочастиц алюминия в кислородной среде в опытах с использованием ударной трубы. Размер частиц варьировался в диапазоне  $3 \div 40$  мкм, давление —  $3 \div 30$  атм. Время горения частиц алюминия размером 10 мкм приблизительно обратно пропорционально давлению газа. Эта тенденция свидетельствует о кинетически контролируемом режиме горения. Для контролируемых диффузией условий время горения слабо зависит от давления. Переход от контролируемого диффузией режима горения к кинетически контролируемому наблюдался у частиц размером 10 мкм. В работе [104] подобным образом измерено время горения частиц алюминия размером  $3 \div 11$  мкм в кислороде, углекислом газе и водяном паре при высокой температуре  $2\,400 \div 3\,000$  К в диапазоне давления  $4 \div 25$  атм. Время горения зависело от размера частиц по формуле  $t_b = ad_p^n$ , где показатель степени  $n$  много меньше единицы. В кислородной среде время горения приблизительно обратно пропорционально давлению, что согласуется с результатами [92]. Время горения частиц алюминия в углекислом газе и водяном паре увеличивалось с ростом давления. Это может быть обусловлено реакцией рекомбинации радикалов или видом зависимости от давления температуры кипения алюминия. Для уточнения данной зависимости требуются дальнейшие исследования.

В переходном режиме для времени горения частиц алюминия получены следующие зависимости [104]:

$$t_b = a_0 X_{ox}^{a_1} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{a_2} d_p^n, \quad (25)$$

$$n = 2 \exp(-4.3 X_{ox}) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-0.3}.$$

Здесь  $t_b$  дано в микросекундах,  $p_0 = 8.5$  атм,  $X_{ox}$  — молярная доля окислителя,  $d_p$  измеряется в микрометрах. Константы приведены в

Таблица 3  
Коэффициенты для расчета времени горения частиц в переходном режиме

Окислитель	$a_0$	$a_1$	$a_2$
O <sub>2</sub>	200	0.5	-0.5
CO <sub>2</sub>	500	0.6	0.3
H <sub>2</sub> O	86	-1.7	0.75

табл. 3. Показатель степени  $n$  уменьшается с увеличением концентрации окислителя: с  $\approx 2.0$  при нулевой концентрации до  $\approx 0$  при 100%-й. Для кислорода и углекислого газа время горения приблизительно обратно пропорционально квадратному корню из концентрации окислителя. Более сильное влияние концентрации кислорода на время горения зарегистрировано для водяного пара. Показатель степени в зависимости времени горения от давления принимает значения  $-0.50$ ,  $0.30$  и  $0.75$  при горении в кислороде, углекислом газе и водяном паре соответственно. Отметим, что показатель степени при диаметре также зависит от давления. Безусловно, некоторые аспекты горения частиц алюминия в переходном режиме не до конца понятны.

#### 4.3. Кинетический режим (наночастицы алюминия)

Экспериментальные данные по времени горения наночастиц алюминия имеются пока в недостаточном количестве. Температура окружающего газа оказывает существенное влияние на горение наночастиц алюминия. На рис. 16 представлены данные по влиянию температуры газа на время горения наночастиц алюминия в водяном паре [19] и в кислородной среде [63]. В работе [19] опыты проводили на водородно-кислородно-аргоновой горелке. Температура контролировалась за счет варьирования концентрации аргона, а частицы

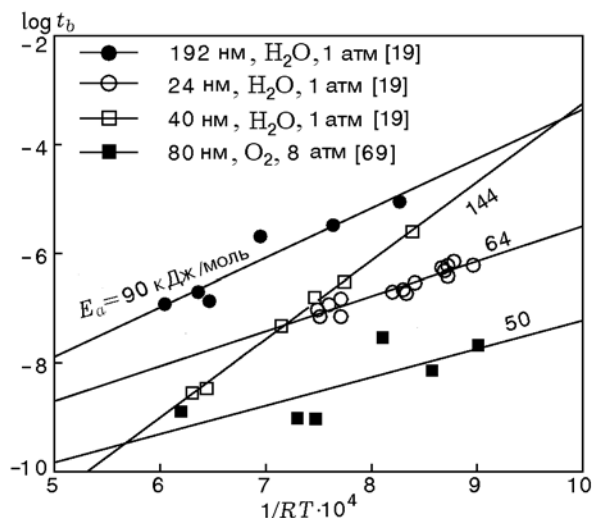


Рис. 16. Зависимость времени горения наночастиц алюминия от температуры окружающего газа

вводились в состав водородного потока. Кислород и водород подавались в стехиометрическом соотношении с использованием паров воды в качестве активного окислителя. Время горения рассчитывалось из длины зоны горения и скорости газа. В работе [69] изучалось горение частиц в кислородно-азотной газовой смеси с использованием ударной трубы, как описано в § 3. Установлено, что время горения экспоненциально зависит от температуры газа. Энергия активации изменяется в диапазоне  $50 \div 144$  кДж/моль. Зарегистрировано необычное поведение зависимости при горении частиц алюминия размером 80 нм в углекислом газе. При давлении 32 атм время горения оставалось приблизительно постоянным ( $\approx 400$  мкс) до температуры  $\approx 2000$  К, а затем резко снижалось до  $\approx 50$  мкс при 2100 К [69]. Тем не менее на интенсивность сигналов излучения в видимом диапазоне температура окружающего газа влияла даже в области ниже 2000 К.

Размер частиц оказывал слабое влияние на время горения наночастицы алюминия. Соответствующие зависимости приведены на рис. 17. Время горения определялось по формуле  $t_b = ad_p^n$ , где  $n = 0.15 \div 0.34$ . Рассматриваемые зависимости подтверждают тот факт, что режим горения наночастиц алюминия контролируется химической кинетикой. Следует упомянуть, что показатель степени значительно меньше единицы. Этот феномен можно объяснить спеканием и агломерацией частиц [105] и/или фрактальной природой поверхности частиц [106].

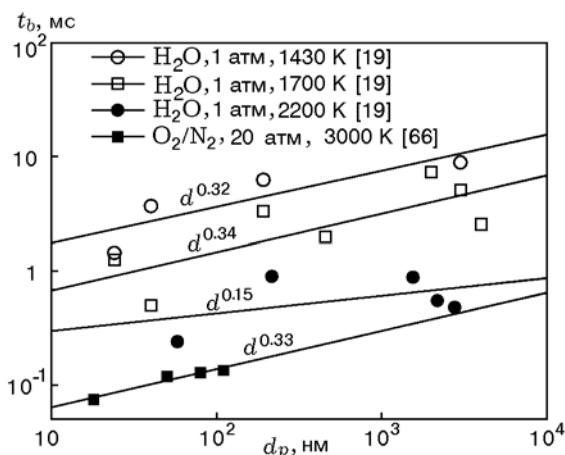


Рис. 17. Влияние диаметра частиц на время горения наночастиц алюминия с различными окислителями

Авторы [105] методом молекулярной динамики исследовали спекание двух одинаковых пассивированных наночастиц алюминия. Были рассмотрены частицы диаметром 8 и 16 нм. Толщина оксидного слоя полагалась 1.5 нм. Частицы нагревались от 500 до 2000 К со скоростью  $10^{13} \div 10^{14}$  К/с, затем температура поддерживалась постоянной. Частицы спекались полностью, несмотря на то, что температура была ниже, чем в точке плавления оксида алюминия (2350 К). Оксидная пленка плавилась при температуре меньше 2000 К, возможно, из-за диффузии атомов алюминия и формирования субоксида алюминия, имеющего другие физико-химические свойства. Более того, известно, что температура плавления оксидной пленки при наномасштабе значительно ниже значения, соответствующего массивному образцу, 2350 К. Авторы [107] наблюдали плавление оксидной пленки толщиной 1 нм при температуре 937 К. Рассчитанное время, необходимое для слияния двух частиц размером 8 нм, равно 0.7 нс, тогда как время реакции наночастиц алюминия находится в пределах  $10 \div 100$  мкс [19, 69]. Следовательно, процессы спекания и агломерации существенны при зажигании и горении частиц алюминия. Измеренное время горения может не соответствовать начальному размеру частиц.

В общепринятых моделях (например, [66]) предполагается, что молекулы окислителя сталкиваются и реагируют на гладкой сферической поверхности частицы алюминия. В действительности, шероховатость поверхности и наличие трещин в оксидном слое [106] могут изменить соотношение между диаметром частиц и площадью поверхности  $A$ , доступной для химической реакции:

$$A = A_{ref} \left( \frac{d_p}{D_{ref}} \right)^{D_{frac}}, \quad (26)$$

где фрактальная размерность  $D_{frac}$  варьируется в пределах  $2 \div 3$ .

Авторы [106] провели теоретический анализ и исследовали влияние трещин оксидного слоя на горение частиц алюминия. Для кинетически контролируемых условий зависимость времени горения от размера частиц выражается формулой

$$t_b \sim d_p^{3-D_{frac}}. \quad (27)$$

Для нефрактальных поверхностей время горения линейно пропорционально размеру частиц.

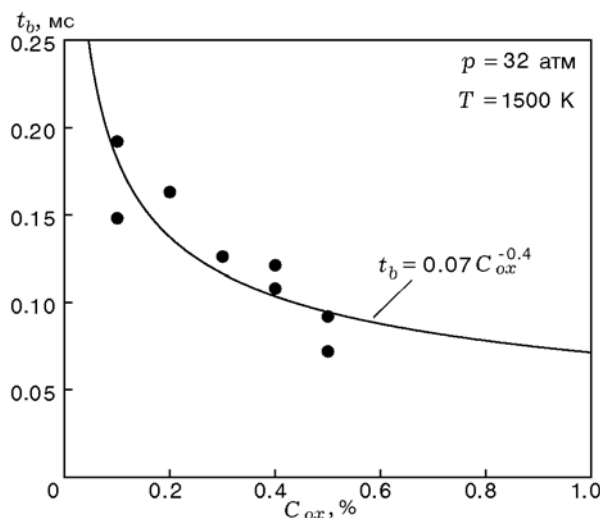


Рис. 18. Влияние концентрации кислорода на время горения частиц алюминия диаметром 80 нм при  $p = 32$  атм и  $T = 1500$  К [69]

Показатель степени при диаметре в формуле для времени горения уменьшается от 1 до 0 при увеличении фрактального размера от 2 до 3. Слабое влияние размера частицы на время горения наночастиц алюминия может быть обусловлено фрактальной природой поверхности, доступной для химической реакции.

Концентрация окислителя — другой параметр, диктующий особенности процесса горения частиц алюминия. На рис. 18 представлены данные по влиянию концентрации газообразного окислителя на время горения частицы размером 80 нм при давлении 32 атм и температуре 1500 К. Опыты проводили в ударной трубе. Время горения определялось по временной диаграмме интенсивности излучения света частицей. Время горения зависит от концентрации по формуле  $t_b = 0.07 C_{ox}^n$ , где  $n = -0.4$ . Теоретически время горения должно быть обратно пропорционально концентрации окислителя. Таким образом реальное влияние концентрации на время горения слабее, чем следует из теории.

Экспериментальные данные [19, 69] были использованы для получения формулы для времени горения частиц наноалюминия при давлении 1 атм:

$$t_b = \frac{d_p^{0.29} \exp(E_a/RT)}{A' C_{ox}^{0.4}}, \quad (28)$$

где  $E_a = 80$  кДж/моль,  $A' = 162\,127$ ,  $d_p$  дано в микрометрах.

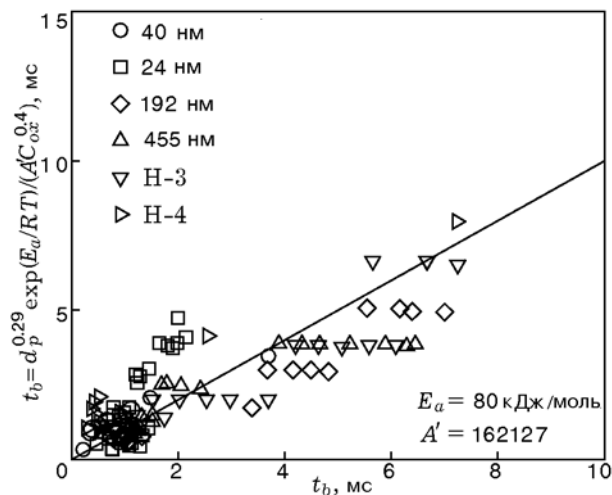


Рис. 19. Сопоставление измеренного времени горения наночастиц алюминия (значки) с результатами расчета (линия) ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ , 1 атм [19])

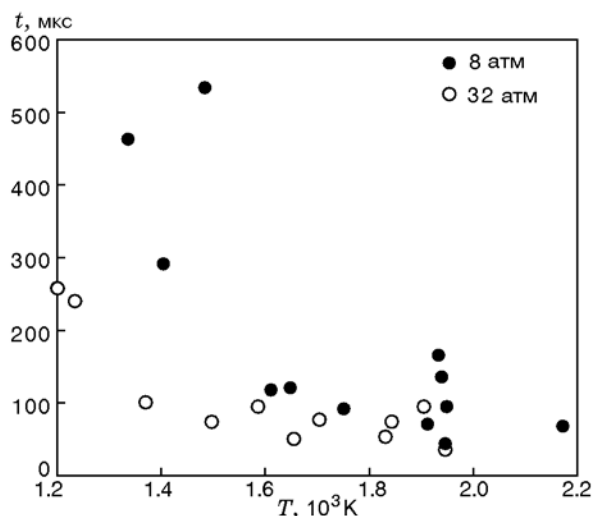


Рис. 20. Влияние давления на время горения частицы диаметром 80 нм в кислородной среде [69]

На рис. 19 приведены данные измерения времени горения наночастиц алюминия в сопоставлении со статистически подобранной кривой. Достигнуто достаточно хорошее соответствие, демонстрирующее применимость предложенной формулы. Стоит заметить, что в записи этой формулы отсутствуют зависимости времени горения от давления и типа окислителя, так как они еще слабо исследованы.

Авторами [69] измерено время горения частиц алюминия диаметром 80 нм в ударной трубе в кислородной среде при давлении 8 и

32 атм. Результаты представлены на рис. 20. При температуре газа ниже 1600 К время горения сократилось в три раза при увеличении давления с 8 до 32 атм, однако при температуре выше 1600 К оно относительно слабо зависит от давления газа. При давлении 8 атм измеренная температура пламени сильно зависит от температуры окружающего газа. С другой стороны, она становится относительно независимой от температуры газа при давлении 32 атм и принимает значение  $\approx 3500$  К. Детали влияния типа окислителя на время горения остаются неисследованными. Например, при давлении 32 атм и температуре газа 1500 К время горения частиц размером 80 нм в углекислом газе почти в четыре раза длительнее, чем при горении в кислородной среде. При температуре выше 2000 К времена горения в кислороде и углекислом газе сравнимы между собой. Необходимо дальнейшее исследование влияния давления и типа окислителя на время горения наноалюминия.

На рис. 21 представлено время горения частиц алюминия как функция размера частиц для различных окислителей, температур и давлений. Приведены результаты экспериментов из разных источников [19, 69, 85, 92, 93, 97, 98, 103, 104, 108–113] и эмпирические зависимости.

Как обсуждалось в § 2.4, поведение частиц металла может существенно зависеть от скорости нагрева. При скоростях нагрева частиц алюминия свыше  $10^6$  К/с может реализоваться механизм плавления — диспергирования кап-

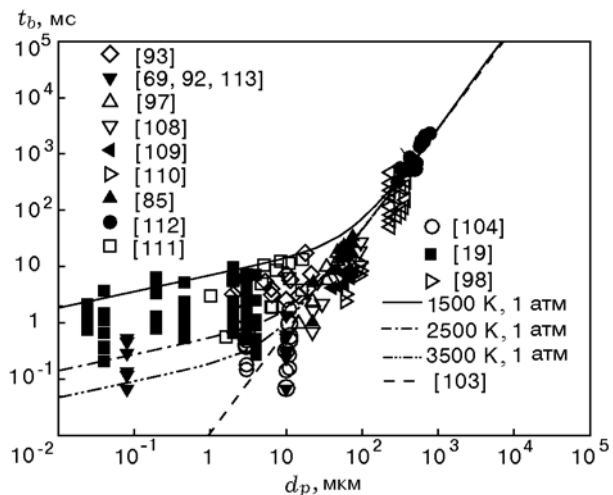


Рис. 21. Сравнение измеренных времен горения частиц алюминия (значки) с эмпирическими зависимостями (линии)

ли металла. Были проведены многочисленные работы для проверки возможности осуществления такого механизма. В работе [114] были измерены скорости горения нанокompозитных термитов  $Al + MoO_3$  для трех размеров частиц алюминия — 44, 80 и 121 нм. Плотность упаковки составляла примерно  $5 \div 10 \%$  от теоретической плотности таких смесей. Частицы  $MoO_3$  имели форму лепестков толщиной 20 нм и длиной 1 мкм. Скорость горения увеличилась с уменьшением размера частиц и достигала предельного значения (около 1 км/с) при пороговом значении размера  $50 \div 110$  нм. Для объяснения необычной тенденции в [115] был предложен механизм плавления — диспергирования капли металла. В работе [116] было получено первое экспериментальное свидетельство механизма плавления — диспергирования. В ней было изучено окисление на воздухе частиц алюминия размерами  $60 \div 96$  нм при высоком темпе нагрева ( $\approx 10^6$  К/с), обеспечиваемом лампой-вспышкой. На картинках, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, видно, что в итоге образуются осколки оксидной оболочки и кластеры металлического алюминия малых размеров. Более подробный обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию механизма плавления — диспергирования капли алюминия представлен в работе [117]. Важно отметить, что механизм плавления — диспергирования капли обеспечивает новую основу для создания энергетических наноматериалов. Согласно традиционной диффузионной теории реакционная способность частицы металла увеличивается при уменьшении размера частицы или толщины оксидного слоя. Согласно механизму плавления — диспергирования ключевую роль играет отношение радиуса частицы к толщине оксидной оболочки, которое имеет пороговое значение  $R/\delta = 19$  [118].

## ВЫВОДЫ

В работе проведен всесторонний анализ характеристик и свойств горящих наночастиц алюминия. Исследована правомочность допущения модели сплошной среды путем сопоставления размера частицы и свободной длины пробега молекул газа. В наномасштабе допущение сплошной среды нарушается, что ведет к завышению выделяемой энергии и интенсивности тепло- и массообмена. Отмечены недостатки модели. Выявлены ключевые

физико-химические процессы при горении частиц, и проведено сравнение соответствующих временных масштабов, чтобы сформулировать механизмы горения частиц различных размеров при различных давлениях. Для частиц диаметром больше критического значения скорость горения определяется диффузией в газовой фазе. Критический диаметр снижается с 100 до 1 мкм при увеличении давления с 1 до 100 атм. Возможно, горение наночастиц алюминия контролируется химической кинетикой во всем практическом диапазоне давления ( $1 \div 100$  атм). Рассмотрена диффузия газа сквозь оксидную пленку частицы при температуре ниже температуры плавления алюминия. Вероятно, оксидная пленка трескается при зажигании из-за плавления ядра, при этом также может происходить полиморфное фазовое превращение оксидного слоя. В итоге в ходе горения частицы серьезного затруднения процессу диффузии не возникает. Необходимо проводить дальнейшие исследования для достижения полного понимания роли оксидного слоя в горении наночастиц алюминия. Требуется также продолжить поиски экспериментальных доказательств справедливости других теоретических представлений, как, например, предложенный в литературе механизм плавления — диспергирования.

Экспериментальные данные из различных источников суммированы с целью объяснить влияние размера частиц на температуру пламени частиц алюминия. Для микрочастиц температура пламени примерно равна адиабатической. Газофазные реакции характерны для кислородсодержащей среды, в то время как гетерогенные реакции — для паров воды и углекислого газа. Реальная температура пламени наночастиц алюминия значительно ниже адиабатической из-за тепловых потерь в окружающий газ.

Измерения свидетельствуют о слабой или незначительной интенсивности излучения монооксида алюминия (AlO) в большинстве случаев. Вероятно, горение наночастиц алюминия происходит гетерогенно на поверхности (или очень близко к поверхности) частиц. Обзор данных по времени горения наночастиц алюминия показал, что время горения — экспоненциальная функция температуры. Энергия активации находится в диапазоне  $50 \div 144$  кДж/моль. Время горения зависит от размера частиц по формуле  $t_b = ad_p^n$ , где  $n$  из-

меняется в диапазоне  $0.15 \div 0.34$ , значительно меньшем единицы.

Давление газа, по-видимому, оказывает сильное влияние на время горения. Последнее уменьшается более чем в три раза при увеличении давления в четыре раза. Этот результат соответствует представлениям, что скорость горения наноалюминия лимитируется химической кинетикой. Слабое влияние размера частицы на время горения можно объяснить спеканием и агломерацией частиц и/или фрактальной природой поверхности частиц. Также рассмотрено влияние типа и концентрации окислителя на время горения наночастиц алюминия. Предложено новое соотношение для времени горения наночастиц алюминия:  $t_b = (A')^{-1} C_{ox}^{-0.4} d_p^{0.29} \exp(-E_a/RT)$ , где  $E_a = 80$  кДж/моль,  $A = 162127$ .

Хотя за последнее десятилетие разработано много новых представлений, ряд серьезных вопросов остался нерешенным. Механизм зажигания наночастиц алюминия до сих пор недостаточно понятен. Предполагается, что оксидный слой разрушается во время зажигания частиц алюминия, но неизвестно, вызвано это явление плавлением ядра алюминия или полиморфным фазовым превращением в оксидном слое. Экспериментальные данные указывают на то, что температура пламени наночастиц алюминия не превышает температуру кипения алюминия при давлении до 32 атм. Однако в большинстве практических применений давление достигает 100 атм. Поэтому необходимы измерения температуры пламени при давлении свыше 32 атм. Такие данные позволят оценить возможности осуществления парофазного горения наночастиц алюминия при высоком давлении. Более того, следует в будущем изучить влияние размера частиц на температуру пламени наночастиц алюминия.

Данные измерений времени горения наночастиц алюминия очень скудные. Время горения слабо зависит от размера частиц. Возможно, из-за фрактальной природы поверхности частиц и/или спекания частиц время горения уменьшается только в четыре раза при уменьшении размера частиц с 1 мкм до 10 нм. В результате слабой зависимости времени горения от размера частиц потенциальные выгоды применения наночастиц алюминия не удастся полностью реализовать. Этим обоснована необходимость проведения дальнейших исследований.

Зависимость времени горения наночастиц алюминия от давления также не до конца изучена. При температуре газа ниже 1600 К время горения уменьшается в три раза при увеличении давления в четыре раза. При более высокой температуре давление оказывает слабое влияние на время горения. Этот вопрос требует более подробного исследования, особенно при использовании в качестве окислителя водяного пара и углекислого газа. Механизм влияния типа окислителя на время горения также не ясен. При температуре 1500 К время горения частиц алюминия размером 80 нм в углекислом газе в четыре раза больше, чем в кислороде. При температуре выше 2000 К времена горения в кислороде и углекислом газе сравнимы между собой. Прямое сопоставление измеренных времен горения наночастиц алюминия в парах воды и кислороде невозможно, так как они соответствуют разным давлениям.

В заключение отметим, что кинетика горения частиц алюминия всё еще плохо изучена. Большинство теоретических исследований горения наноалюминия используют константы скорости как подгоночный параметр и/или время горения как начальный параметр. Следовательно, возможности прогнозирования по таким моделям ограничены. Необходимо попытаться создать большой банк экспериментальных данных и достичь глубокого теоретического понимания кинетики горения частиц алюминия в различных окислительных средах. Это необходимо для создания прогностических моделей.

Авторы благодарят Отдел научных исследований ВВС США (AFOSR) за финансовую поддержку (контракт № FA9550-13-1-0004) и д-ра М. А. Биркана за содействие и поддержку. Работа выполнена также при поддержке ФЦП России на 2014–2020 годы (проект 1.3 «Разработка новых высокоэнергетических материалов и технических решений для перспективных схем гибридных двигателей космического назначения»).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Price E. W., Sigman R. K. Combustion of aluminized solid propellants // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). — Reston, VA, 2000. — P. 663–687. — (AIAA Prog. Aeronaut. Astronaut.; V. 185).
2. Бернер М. К., Зарко В. Е., Талавар М. Б. Наночастицы энергетических матери-

- алов: способы получения и свойства (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 6. — С. 3–30.
3. **Foote J. P., Thompson B. R., Lineberry J. T.** Combustion of aluminum with steam for underwater propulsion // *Advances in Chemical Propulsion* / G. D. Roy (Ed.). — CRC Press, 2002. — P. 133–145.
  4. **Brousseau P., Anderson C. J.** Nanometric aluminum in explosives // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2002. — V. 27, N 5. — P. 300–306.
  5. **Shafirovich E., Diakov V., Varma A.** Combustion of novel chemical mixtures for hydrogen generation // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 144, N 1-2. — P. 415–418.
  6. **Yeh C. L., Kuo K. K.** Ignition and combustion of boron particles // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1996. — V. 22, N 6. — P. 511–541.
  7. **Young G., Sullivan K., Zachariah M. R., Yu K.** Combustion characteristics of boron nanoparticles // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 2. — P. 322–333.
  8. **Ulas A., Kuo K. K., Gotzmer C.** Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments // *Combust. Flame.* — 2001. — V. 127, N 1-2. — P. 1935–1957.
  9. **Sutton G. P., Biblarz O.** *Rocket Propulsion Elements.* — New York: John Wiley and Sons, 2010. — P. 517.
  10. **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.
  11. **Sundaram D. S., Puri P., Yang V.** Thermochemical behavior of nano-sized aluminum-coated nickel particles // *J. Nanopart. Res.* — 2014. — V. 16. — P. 1–16.
  12. **Puri P., Yang V.** Effect of particle size on melting of aluminum at nano scales // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — V. 111, N 32. — P. 11776–11783.
  13. **Eckert J., Holzer J. C., Ahn C. C., Fu Z., Johnson W. L.** Melting behavior of nanocrystalline aluminum powders // *Nanostruct. Mater.* — 1993. — V. 2, N 4. — P. 407–413.
  14. **Lai S. L., Carlsson J. R. A., Allen L. H.** Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: nanocalorimetry measurements // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — V. 72, N 9. — P. 1098–1100.
  15. **Levitas V. I., Samani K.** Size and mechanics effects in surface-induced melting of nanoparticles // *Nature Commun.* — 2011. — V. 2. — P. 1–6.
  16. **Levitas V. I., Pantoya M. L., Chauhan G., Rivero I.** Effect of the alumina shell on the melting temperature depression for aluminum nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — V. 113, N 32. — P. 14088–14096.
  17. **Sun C. Q., Wang Y., Yay B. K., Li S., Huang H., Zhang Y. B.** Correlation between the melting point of a nanosolid and the cohesive energy of a surface atom // *J. Phys. Chem. B.* — 2002. — V. 106, N 41. — P. 10701–10705.
  18. **Brossard C., Ulas A., Yeh C. L., Kuo K. K.** Ignition and combustion of isolated aluminium particles in the post-flame region of a flat-flame burner // 16th Intern. Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, 1997, Krakow, Poland.
  19. **Parr T. P., Johnson C., Hanson-Parr D., Higa K., Wilson K.** Evaluation of advanced fuels for underwater propulsion // 39th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 2003.
  20. **Assovskiy I. G., Zhigalina O. M., Kolesnikov-Svinarev V. I.** Gravity effect in aluminum droplet ignition and combustion // Fifth Intern. Microgravity Combustion Workshop, 1999, Cleveland, USA.
  21. **Friedman R., Macek A.** Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // *Combust. Flame.* — 1962. — V. 6. — P. 9–19.
  22. **Bulian C. J., Kerr T. T., Puszynski J. A.** Ignition studies of aluminum and metal oxide nanopowders // 31st Intern. Pyrotechnics Seminar, 2004, Fort Collins, Colorado.
  23. **Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А.** Исследование воспламенения и горения алюминия и цинка в воздухе // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 6. — С. 852–857.
  24. **Ермаков В. А., Раздобреев А. А., Скорик А. И., Поздеев В. В., Смоляков С. С.** Температура частиц алюминия в момент воспламенения и горения // Физика горения и взрыва. — 1982. — Т. 18, № 2. — P. 141–143.
  25. **Kuehl D. K.** Ignition and combustion of aluminum and beryllium // *AIAA Journal.* — 1965. — V. 3, N 12. — P. 2239–2247.
  26. **Yuasa S., Zhu Y., Sogo S.** Ignition and combustion of aluminum in oxygen/nitrogen mixture streams // *Combust. Flame.* — 1997. — V. 108, N 4. — P. 387–390.
  27. **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.
  28. **Schoenitz M., Chen C., Dreizin E. L.** Oxidation of aluminum particles in the presence of water // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — V. 113, N 15. — P. 5136–5140.
  29. **Theofanous T. G., Chen X., Di Piazza P., Epstein M., Fauske H. K.** Ignition of aluminum droplets behind shock waves in water // *Phys. Fluids.* — 1994. — V. 6, N 11. — P. 3513–3515.
  30. **Trunov M. A., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminum particles // *Combust. Theory Model.* — 2006. — V. 10, N 4. — P. 603–623.

31. **Rai A., Lee D., Park K., Zachariah M. R.** Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — V. 108, N 39. — P. 14793–14795.
32. **Tyagi H., Phelan P. E., Prasher R., Peck R., Lee T., Pacheco J. R., Arntzen P.** Increased hot-plate ignition probability for nanoparticle-laden diesel fuel // *Nano Lett.* — 2008. — V. 8, N 5. — P. 1410–1416.
33. **Gan Y., Qiao L.** Combustion characteristics of fuel droplets with addition of nano and micron-sized aluminum particles // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 2. — P. 354–368.
34. **Sabourin J. L., Yetter R. A., Asay B. W., Lloyd J. M., Sanders V. E., Risha G. A., Son S. F.** Effect of nanoaluminum and fumed silica particles on deflagration and detonation of nitromethane // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2009. — V. 34, N 5. — P. 385–393.
35. **Armstrong R. W., Baschung B., Booth D. W., Samirant M.** Enhanced propellant combustion with nanoparticles // *Nano Lett.* — 2003. — V. 3, N 2. — P. 253–255.
36. **Meda L., Marra G., Galfetti L., Inchigalo S., Severini F., De Luca L.** Nanocomposites for rocket solid propellants // *Compos. Sci. Technol.* — 2005. — V. 65, N 5. — P. 769–773.
37. **Dokhan A., Price E. W., Seitzman J. M., Sigman R. K.** The effects of bimodal aluminum with ultrafine aluminum on the burning rates of solid propellants // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29, N 2. — P. 2939–2946.
38. **Jayaraman K., Anand K. V., Chakravarthy S. R., Sarathi R.** Effect of nano-aluminum in plateau-burning and catalyzed composite solid propellant combustion // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 8. — P. 1662–1673.
39. **Pantoya M. L., Granier J. J.** Combustion behavior of highly energetic thermites: nano versus micron composites // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 53–62.
40. **Schoenitz M., Ward T. S., Dreizin E. L.** Fully dense nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30, N 2. — P. 2071–2078.
41. **Son S. F., Asay B. W., Foley T. J., Yetter R. A., Wu M. H., Risha G. A.** Combustion of nanoscale Al—MoO<sub>3</sub> thermite in microchannels // *J. Propul. Power.* — 2007. — V. 23, N 4. — P. 715–721.
42. **Weismiller M. R., Malchi J. Y., Yetter R. A., Foley T. J.** Dependence of flame propagation on pressure and pressurizing gas for an Al/CuO nanoscale thermite // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32, N 2. — P. 1895–1903.
43. **Sullivan K., Zachariah M. R.** Simultaneous pressure and optical measurements of nanoaluminum thermites: investigating the reaction mechanism // *J. Propul. Power.* — 2010. — V. 26, N 3. — P. 467–472.
44. **Yetter R. A., Risha G. A., Son S. F.** Metal particle combustion and nanotechnology // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32, N 2. — P. 1819–1838.
45. **Weismiller M. R., Malchi J. Y., Lee J. G., Yetter R. A., Foley T. J.** Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminum containing thermites // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 2. — P. 1989–1996.
46. **Risha G. A., Son S. F., Yetter R. A., Yang V., Tappan B. C.** Combustion of nanoaluminum and liquid water // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 2. — P. 2029–2036.
47. **Risha G. A., Connell T. L., Jr, Yetter R. A., Sundaram D. S., Yang V.** Combustion of frozen nanoaluminum and water mixtures // *J. Propul. Power.* — 2014. — V. 30, N 1. — P. 133–142.
48. **Sundaram D. S., Yang V., Connell T. L., Jr, Risha G. A., Yetter R. A.** Flame propagation of nano/micron-sized aluminum particles and ice (ALICE) mixtures // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34, N 2. — P. 2221–2228.
49. **Иванов В. Г., Гаврилюк О. В., Глазков О. В., Сафронов М. Н.** Особенности реакции ультрадисперсного алюминия с водой в режиме горения // *Физика горения и взрыва.* — 2000. — Т. 36, N 2. — С. 60–66.
50. **Shafirovich E., Diakov V., Varma A.** Combustion of novel chemical mixtures for hydrogen generation // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 144, N 1-2. — P. 415–418.
51. **Beckstead M. W., Puduppakkam K., Thakre P., Yang V.** Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2007. — V. 33, N 6. — P. 497–551.
52. **Foley T. J., Johnson C. E., Higa K. T.** Inhibition of oxide formation on aluminum nanoparticles by transition metal coating // *Chem. Mater.* — 2005. — V. 17, N 16. — P. 4086–4091.
53. **Jouet R. J., Warren A. D., Rosenberg D. M., Bellitto V. J., Park K., Zachariah M. R.** Surface passivation of bare aluminum nanoparticles using perfluoroalkyl carboxylic acids // *Chem. Mater.* — 2005. — V. 17, N 11. — P. 2987–2996.
54. **Jouet R. J., Carney J. R., Granholm R. H., Sandusky H. W., Warren A. D.** Preparation and reactivity analysis of novel perfluoroalkyl coated aluminum nanocomposites // *Mater. Sci. Technol.* — 2006. — V. 22, N 4. — P. 422–429.
55. **Cui Y., Zhao S., Tao D., Liang Z., Huang D., Xu Z.** Synthesis of size-controlled and discrete core-shell aluminum nanoparticles with a wet chemical process // *Mater. Lett.* — 2014. — V. 121. — P. 54–57.



56. **Kwon Y., Gromov A. A., Strokova J. I.** Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin // *Appl. Surface Sci.* — 2007. — V. 253, N 12. — P. 5558–5564.
57. **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.
58. **Федоров А. В., Харламова Ю. В.** Воспламенение частицы алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 2003. — Т. 39, № 5. — С. 65–68.
59. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Точечная модель горения наночастиц алюминия в отраженной ударной волне // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 47–51.
60. **Бекстед М. В., Лианг У., Паддуппаккам К. В.** Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 15–33.
61. **Liu F., Daun K. J., Snelling D. R., Smallwood G. J.** Heat conduction from a spherical nano-particle: status of modeling heat conduction in laser-induced incandescence // *Appl. Phys. B.* — 2006. — V. 83, N 3. — P. 355–382.
62. **Mohan S., Trunov M. A., Dreizin E. L.** Heating and ignition of metal particles in the transition heat transfer regime // *J. Heat Transfer.* — 2008. — V. 130, N 10. — P. 104505.
63. **Puri P.** Multi scale modeling of ignition and combustion of micro and nano aluminum particles: Ph. D. Thesis, Department of Mechanical and Nuclear Engineering. — University Park, PA, USA: The Pennsylvania State University, 2008.
64. **Filippov A. V., Rosner D. E.** Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the Knudsen transition regime // *Intern. J. Heat Mass Transfer.* — 2000. — V. 43, N 1. — P. 127–138.
65. **Ermoline A., Yildiz D., Dreizin E. L.** Model of heterogeneous combustion of small particles // *Combust. Flame.* — 2013. — V. 160, N 12. — P. 2982–2989.
66. **Allen D., Krier H., Glumac N.** Heat transfer effects in nano-aluminum combustion at high temperatures // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161, N 1. — P. 295–302.
67. **Levenspiel O.** *Chemical Reaction Engineering.* — New York: John Wiley and Sons, 1962.
68. **Marrero T. R., Mason E. A.** Gaseous diffusion coefficients // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1972. — V. 1, N 1. — P. 3–118.
69. **Bazyn T., Krier H., Glumac N.** Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 145, N 4. — P. 703–713.
70. **Park K., Lee D., Rai A., Mukherjee D., Zachariah M. R.** Size-resolved kinetic measurements of aluminum nanoparticle oxidation with single particle mass spectrometry // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — V. 109, N 15. — P. 7290–7299.
71. **Henz B. J., Hawa T., Zachariah M. R.** On the role of built-in electric fields on the ignition of oxide coated nanoaluminum: ion mobility versus fickian diffusion // *J. Appl. Phys.* — 2010. — V. 107, N 2. — P. 024901.
72. **Eisenreich N., Fietzek H., Del Mar Juez-Lorenzo M., Kolarik V., Koleczko A., Weiser V.** On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2004. — V. 29, N 3. — P. 137–145.
73. **Aita K., Glumac N., Vanka S. P., Krier H.** Modeling the combustion of nano-sized aluminum particles // 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2006, Reno, Nevada.
74. **Levitas V. I.** Burning time of aluminum nanoparticles: strong effect of the heating rate and melt-dispersion mechanism // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 2. — P. 543–546.
75. **Levitas V. I., Pantoya M. L., Dikici B.** Melt dispersion versus diffusive oxidation mechanism for aluminum nanoparticles: critical experiments and controlling parameters // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — V. 92, N 1. — P. 011921.
76. **Lynch P., Fiore G., Krier H., Glumac N.** Gas-phase reaction in nanoaluminum combustion // *Combust. Sci. Technol.* — 2010. — V. 182, N 7. — P. 842–857.
77. **Li Y., Clark R., Nakano A., Kalia R. K., Vashishta P.** Molecular dynamics study of size dependence of combustion of aluminum nanoparticles // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2012.
78. **Li Y., Kalia R. K., Nakano A., Vashishta P.** Size effect on the oxidation of aluminum nanoparticle: multimillion-atom reactive molecular dynamics simulations // *J. Appl. Phys.* — 2013. — V. 114, N 13. — P. 134312.
79. **Grosse A. V., Conway J. B.** Combustion of metals in oxygen // *Ind. Eng. Chem.* — 1958. — V. 50, N 4. — P. 663–672.
80. **Glassman I.** *Combustion of metals: physical considerations.* Solid propellant rocket research // *ARS Progress in Astronautics and Rocketry.* — New York: Academic Press, 1960. — V. 1. — P. 253–258.
81. **Mcbride B. J., Gordon S.** Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions // National Aeronautics and Space Administration, 1996.
82. **Bucher P., Yetter R. A., Dryer F. L., Parr T. P., Hanson-Parr D. M., Vicenzi E. P.** Flame structure measurement of single isolated aluminum particles burning in air // *Symp. (Intern.) on Combustion.* — 1996. — V. 26, N 2. — P. 1899–1908.

83. **Dreizin E. L.** Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air // *Combust. Flame.* — 1996. — V. 105, N 4. — P. 541–556.
84. **Yetter R. A., Dryer F. L.** Metal particle combustion and classification // *Micro-Gravity Combustion: Fire in Free Fall* / H. D. Ross (Ed.). — Academic Press, 2001. — P. 419–478.
85. **Wilson R. P., Jr, Williams F. A.** Experimental study of the combustion of single aluminum particles in O<sub>2</sub>/air // *Symp. (Intern.) on Combust.* — 1971. — V. 13, N 1. — P. 833–845.
86. **Legrand B., Marion M., Chauveau C., Gokalp I., Shafirovich E.** Ignition and combustion of levitated magnesium and aluminum particles in carbon dioxide // *Combust. Sci. Technol.* — 2001. — V. 165, N 1. — P. 151–174.
87. **Glumac N., Krier H., Bazyn T., Eyer R.** Temperature measurements of aluminum particles burning in carbon dioxide // *Combust. Sci. Technol.* — 2005. — V. 177, N 3. — P. 485–511.
88. **Dreizin E. L.** On the mechanism of asymmetric aluminum particle combustion // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117, N 4. — P. 841–850.
89. **Bucher P., Yetter R. A., Dryer F. L., Parr T., Hanson-Parr D. M.** PLIF species and ratiometric temperature measurements of aluminum particle combustion in O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O oxidizers and comparison with model calculations // *Symp. (Intern.) on Combust.* — 1998. — V. 27, N 2. — P. 2421–2429.
90. **Rossi S., Dreizin E. L., Law C. K.** Combustion of aluminum particles in carbon dioxide // *Combust. Sci. Technol.* — 2001. — V. 164, N 1. — P. 209–237.
91. **Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И.** Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972.
92. **Bazyn T., Krier H., Glumac N.** Evidence for the transition from the diffusion-limit in aluminum particle combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 2. — P. 2021–2028.
93. **Badiola C., Gill R. J., Dreizin E. L.** Combustion characteristics of micron-sized aluminum particles in oxygenated environments // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 10. — P. 2064–2070.
94. **Altman I. S.** On heat transfer between nanoparticles and gas at high temperatures // *J. Aerosol Sci.* — 1999. — V. 30, N 1. — P. S423–S424.
95. **Mohan S., Trunov M. A., Dreizin E. L.** On possibility of vapor phase combustion for fine aluminum particles // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 11. — P. 2213–2216.
96. **Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Коротков А. И.** О горении и воспламенении частиц мелкодисперсного алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 1968. — Т. 4, № 3. — С. 323–329.
97. **Friedman R., Macek A.** Combustion studies of single aluminum particles // *Symp. (Intern.) on Combust.* — 1963. — V. 9, N 1. — P. 703–709.
98. **Davis A.** Solid propellants: The combustion of particles of metal ingredients // *Combust. Flame.* — 1963. — V. 7. — P. 359–367.
99. **Zenin A., Kusnezov G., Kolesnikov V.** Physics of aluminum particle combustion at zero-gravity // *AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, 1999, Reno, Nevada.
100. **Melcher J. C., Burton R. L., Krier H.** Combustion of aluminum particles in solid rocket motor flows // *AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 1999, Los Angeles, California.
101. **Foelsche R. O., Burton R. L., Krier H.** Ignition and combustion of aluminum particles in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> combustion products // *J. Propul. Power.* — 1998. — V. 14, N 6. — P. 1001–1008.
102. **Marion M., Chauveau C., Gokalp I.** Studies on the ignition and burning of levitated aluminum particles // *Combust. Sci. Technol.* — 1996. — V. 115, N 4-6. — P. 369–390.
103. **Бекстед М. В.** Анализ данных по временам горения частиц алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 55–69.
104. **Lynch P., Krier H., Glumac N.** A correlation for burn time of aluminum particles in the transition regime // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32, N 2. — P. 1887–1893.
105. **Chakraborty P., Zachariah M. R.** Do nanoenergetic particles remain nano-sized during combustion? // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161, N 5. — P. 1408–1416.
106. **Buckmaster J., Jackson T. L.** An examination of the shrinking-core model of sub-micron aluminum combustion // *Combust. Theory and Model.* — 2013. — V. 17, N 2. — P. 335–353.
107. **Puri P., Yang V.** Thermo-mechanical behavior of nano aluminum particles with oxide layers during melting // *J. Nanopart. Res.* — 2010. — V. 12, N 8. — P. 2989–3002.
108. **Hartman K. O.** Ignition and combustion of aluminum particles in propellant flame gases // *Proc. of 8th JANNAF Combustion Meeting*, 1971.
109. **Olsen S. E., Beckstead M. W.** Burn time measurements of single aluminum particles in steam and CO<sub>2</sub> mixtures // *J. Propul. Power.* — 1996. — V. 12, N 4. — P. 662–671.
110. **Prentice J. L.** Combustion of laser-ignited aluminum droplets in wet and dry oxidizers // *12th Aerospace Sciences Meeting*, 1974, Washington D. C.
111. **Gill R. J., Badiola C., Dreizin E. L.** Combustion times and emission profiles of micron-sized aluminum particles burning in different environments // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 11. — P. 2015–2023.

112. **Wong S. C., Turns S. R.** Ignition of aluminum slurry droplets // *Combust. Sci. Technol.* — 1987. — V. 52, N 4-6. — P. 221–242.
113. **Bazyn T., Krier H., Glumac N.** Oxidizer and pressure effects on the combustion of 10-m aluminum particles // *J. Propul. Power.* — 2005. — V. 21, N 4. — P. 577–582.
114. **Bockmon B., Pantoya M., Son S., Asay B., Mang J.** Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites // *J. Appl. Phys.* — 2005. — V. 98. — 064903.
115. **Levitas V. I., Asay B. W., Son S. F., Pantoya M.** Melt dispersion mechanism for fast reaction of nanothermites // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — V. 89. — 071909.
116. **Ohkura Y., Rao P. M., Zheng X.** Flash ignition of Al nanoparticles: mechanism and applications // *Combust. Flame* — 2011. — V. 158. — P. 2544–2548.
117. **Levitas V. I.** Mechanochemical mechanism for reaction of aluminium nano- and micrometre-scale particles // *Phil. Trans. Roy Soc. A.* — 2013. — V. 371. — 20120215.
118. **Levitas V. I., Pantoya M. L., Dikici B.** Melt dispersion mechanism versus diffusive oxidation mechanism for aluminum nanoparticles: Critical experiments and controlling parameters // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — V. 92. — 011921.

*Поступила в редакцию 23/VII 2014 г.,  
в окончательном варианте — 8/X 2014 г.*

---