

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ НА ВОЗДУХЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

В. Г. Иванов, О. В. Гаврилюк

Институт химии нефти СО РАН, 634021 Томск

Неизотермическим термогравиметрическим методом исследованы кинетические закономерности окисления ультрадисперсных порошков алюминия, меди, железа, молибдена, цинка и олова, полученных методом электрического взрыва проводников. Установлено, что процесс окисления носит многостадийный характер, однако на начальной стадии окисления продукты не образуют сплошной пленки и окисление всех металлов протекает по линейному закону. Температуры начала окисления с заметной скоростью определяются температурами десорбции газовых компонентов ультрадисперсных порошков. Температуры самовоспламенения порошков определены методом дифференциального термографического анализа. Показано, что эти температуры зависят от теплофизических свойств металла и кинетики начальной стадии окисления.

Ультрадисперсные порошки (УДП) металлов с размерами частиц менее 1 мкм представляют собой уникальные объекты, по своим свойствам резко отличающиеся от обычных порошков. Большой интерес к таким системам и наметившиеся перспективы их практического использования, в частности, в качестве компонентов энергетических материалов вызывают необходимость исследования их свойств [1, 2].

В ряду известных методов получения УДП металлов метод электрического взрыва проводников в инертных газах занимает особое место. Экстремальные условия получения (мощный высоковольтный наносекундный электрический импульс, температура порядка 10^4 К, ударная волна, сверхбыстрая закалка продуктов электрического взрыва проводников со скоростями до 10^7 К/с) обеспечивают особые свойства электровзрывных порошков, отличающие их даже от УДП, полученных другими методами [3, 4]. В качестве таких свойств следует отметить малое содержание оксидов (2–7 % по массе) и повышенное содержание сорбированных (прочно связанных с металлом) газов и воды (до 10 %), а также наличие избыточной («запасенной») энергии, достигающей по некоторым оценкам значений нескольких теплот плавления металла [4–7].

УДП металлов, предварительно стабилизированные методами [3, 7], сравнительно инертны и вполне устойчивы на воздухе до некоторой «пороговой» температуры релаксации $200\text{--}500$ °C, по достижении которой происходят быстрая десорбция газов, выделение из-

быточной энергии в виде тепла и резкое увеличение реакционной способности УДП [4–8]. При контакте с жидкими активными средами, например водой и гидразином, резкое увеличение химической активности УДП наступает при более низких температурах ($50\text{--}70$ °C). При этом активность УДП алюминия возрастает настолько, что его реакции с этими жидкостями могут протекать в режиме послойного горения [9, 10].

После стабилизации содержание оксидно-гидроксидных фаз в УДП невелико (обычно не более 5–7 % [3, 7]), образующиеся поверхностные оксидные пленки, очевидно, не имеют сплошного характера, однако вместе с адсорбированной газовой оболочкой обеспечивают устойчивость УДП на воздухе до определенных температур.

Исследование процессов окисления и самовоспламенения УДП различных металлов на воздухе дает информацию о их реакционной способности, что имеет важное значение в связи с перспективами использования УДП некоторых металлов в энергетических материалах, обычно содержащих большое количество кислорода и азота. Процессы окисления и горения электровзрывных УДП металлов исследованы слабо. Имеются лишь отдельные работы, например [7, 11, 12], в которых эти процессы рассмотрены на качественном уровне. Изучение кинетических закономерностей окисления УДП металлов помимо чисто фундаментального интереса, связанного с дальнейшим развитием представлений об ультрадисперсном состо-

Таблица 1

Основные свойства УДП металлов

Металл	s , м ² /г	d , мкм	Состав, % (по массе)			
			Оксиды	Вода	Газы	Активный металл
Алюминий	18,5	0,120	3,8	6,2	2,6	87,4
Железо	4,6	0,160	5,7	4,5	0,7	89,1
Медь	6,8	0,105	10,2	3,2	1,1	85,2
Молибден	18,8	0,030	12,4	1,7	0,9	85,0
Цинк	12,9	0,065	4,8	5,2	1,2	88,8
Олово	10,2	0,08	2,8	7,3	0,9	89,0

Примечания. s — удельная поверхность УДП металлов, \bar{d} — средний размер частиц.

яния вещества, позволяет прогнозировать возможность воспламенения УДП различных металлов, возможность потери ими своей активности, сроки и условия их хранения. Эти данные играют важную роль при оценке пожаро- и взрывоопасности УДП и при разработке технологических процессов с их использованием.

В настоящей работе исследована кинетика окисления и самовоспламенение электровзрывных УДП алюминия, меди, железа, молибдена, цинка и олова. Свойства порошков приведены в табл. 1. Частицы УДП металлов имеют правильную сферическую форму и распределение по размерам, близкое к нормальному логарифмическому.

Эксперименты по изучению кинетики окисления УДП металлов на воздухе проводили на дериватографе Q-1500D, а определение температур самовоспламенения в диапазоне 350 \div 850 К — на специальной установке дифференциального термографического анализа (ДТА). Для термогравиметрических исследований применяли навески УДП массой $m = 50$ мг с разбавлением их инертным веществом (оксидом алюминия) в соотношении 1 : 2; такие навески позволяли снизить температуру саморазогрева и получить корректные кинетические данные. В установке ДТА для определения температуры срыва теплового равновесия (начала интенсивного саморазогрева образца) использовали навески с $m = 100 \div 200$ мг без разбавления. Применялся динамический режим со скоростями линейного нагрева 2,5 \div 20 К/мин. Установка ДТА, благодаря наличию тепловыравнивающего блока и хорошей теплоизоляции, минимизирующей теплоотвод из реакционной ячейки, а также приме-

нению усилителя с широким диапазоном усиления для измерения сигнала, позволяла определить момент срыва теплового равновесия (самоускорения реакции), что обычно приводит к самовоспламенению образца УДП. Следует отметить, что в установке ДТА начало реакции, определяемое по температуре саморазогрева образца, фиксируется несколько раньше, чем в термогравиметрических экспериментах (по приросту массы), вследствие более высокой чувствительности прибора и регистрации методом ДТА еще и взаимодействия металла УДП с адсорбированными газами и водой, при котором не происходит изменения массы [7]. Продукты окисления определяли методами химического и рентгенофазового анализов.

Изучение кинетических закономерностей окисления УДП шести металлов — Al, Zn, Mo, Fe, Cu, Sn, сильно отличающихся своей реакционной способностью и теплотой сгорания, позволило сделать некоторые обобщения о механизме окисления и самовоспламенения УДП.

Сравнительное изучение окисления УДП металлов и обычных стандартных порошков на воздухе показывает, что окисление УДП с заметной скоростью (прирост массы образца) начинается при значительно более низких температурах, чем у крупнодисперсных стандартных порошков. Исключение составляет УДП молибдена, который начинает окисляться (и самовоспламеняется) при более высоких температурах, чем порошок «п-234» дисперсностью < 45 мкм (табл. 2, данные термогравиметрического и дифференциального термографического анализов). Это объясняется тем, что обычный молибден имеет поверхностную оксидную пленку незащитного характера и достаточно

Таблица 2

Температура начала окисления на воздухе
ультрадисперсных и обычных порошков металлов ($\omega = 20 \text{ К/мин}$)

Металл	φ	Температура начала окисления, °С		Характеристики обычного порошка	
		УДП	Обычный	тип	$d, \text{ мкм}$
Алюминий	1,28	420	870	АСД-4	< 20
Железо	2,14	310	480	ПЖВ	< 45
Медь	1,64	170	260	ПМ-2	< 60
Молибден	2,11	370	220	п-234	< 45
Цинк	1,55	220	410	ПЦ-1	< 71
Олово	1,28	180	270	ПО	< 45

легко окисляется в порошкообразном состоянии. В ультрадисперсном состоянии металлы, как отмечалось выше, весьма инертны до достижения «пороговой» температуры, при которой происходит удаление газовых оболочек, защищающих металл ($350 \div 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ для молибдена при давлении 0,1 МПа). Очевидно, устойчивость УДП к окислению определяется в основном свойствами адсорбированной газовой оболочки, а не оксидной пленки. Этим объясняется отсутствие корреляции между температурой начала окисления и значением коэффициента Пиллинга — Бэдворса φ [13], который характеризует защитные свойства оксидных пленок (см. табл. 2).

По данным анализа продуктов медленного окисления УДП на воздухе в интервале темпе-

ратур $T = 293 \div 1000 \text{ К}$ сколько-нибудь заметного образования нитридов не наблюдается, в отличие от горения УДП алюминия на воздухе [11, 12] или на второй стадии его окисления при $T > 1000 \text{ К}$ [7]. Основные продукты окисления УДП — высшие оксиды. Исключение составляют медь, образующая Cu_2O на начальном участке окисления, и олово, окисляющееся только до SnO .

По характеру окисления на воздухе УДП исследованных металлов можно классифицировать следующим образом:

- окисление проходит в одну макроскопическую стадию (рис. 1); процесс характерен для наиболее химически активных и высококалорийных металлов — Al, Zn, Mo;

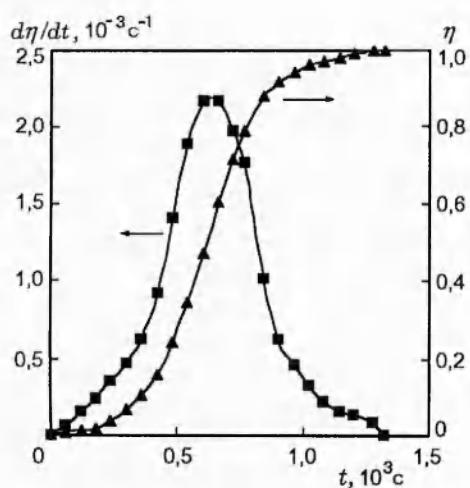


Рис. 1. Кинетические кривые окисления УДП цинка при скорости нагрева $\omega = 10 \text{ К/мин}$:
 η — степень окисления, $d\eta/dt$ — его скорость

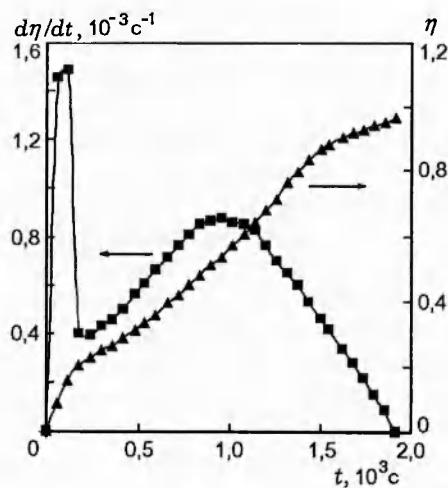


Рис. 2. Кинетические кривые окисления УДП железа при $\omega = 10 \text{ К/мин}$

- б) окисление проходит в две стадии (рис. 2); наблюдается для малоактивных поливалентных металлов, образующих окислы переменного состава, — Fe, Cu, Sn.

Примечательно, что температуры начала окисления с заметной скоростью и самовоспламенения УДП малоактивных металлов заметно ниже, чем для активных металлов. Как уже отмечалось, начало активного взаимодействия УДП с воздухом определяется температурой десорбции газовых оболочек с частицами порошков, которые у малоактивных металлов ниже, очевидно, вследствие более слабой связи в системе «металл — газ».

Обработка и анализ экспериментальных термических кривых окисления УДП показывает, что даже в процессе одной макростадии окисления происходит последовательная смена законов окисления — от степенных с показателем степени $n = 0, 1$ до логарифмических.

На отдельных участках металлы окисляются только по степенному или только по логарифмическому закону окисления. Общее кинетическое уравнение процесса в безразмерной форме имеет вид [14, 15]

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \eta^{-n} \exp(-k_1\eta) \quad [\text{с}^{-1}],$$

где η — глубина превращения (степень окисления металла), определяемая из термогравиметрических данных по изменению массы УДП в процессе нагрева, t — время, $d\eta/dt$ — скорость реакции, k_0 — предэкспонент, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, n — показатель степени при степенном законе окисления, k_1 — коэффициент для логарифмического закона окисления.

В процессе окисления металлов в динамических условиях (линейный нагрев) законы окисления могут сменять друг друга в определенных температурных интервалах, что связано со структурными изменениями оксидной пленки на поверхности частиц металла.

Кинетика окисления УДП металлов изучалась неизотермическим методом по двум термическим кривым [15]. Термические кривые, полученные в линейном режиме нагрева с двумя различными значениями скорости нагрева ω (например, $\omega = 5$ и 10 К/мин, рис. 3), обрабатываются обычными методами [16] с приведением данных, полученных в динамических режимах, к изотермическим условиям. В результате получается два набора величин $d\eta_1/dt$, η_1 ,

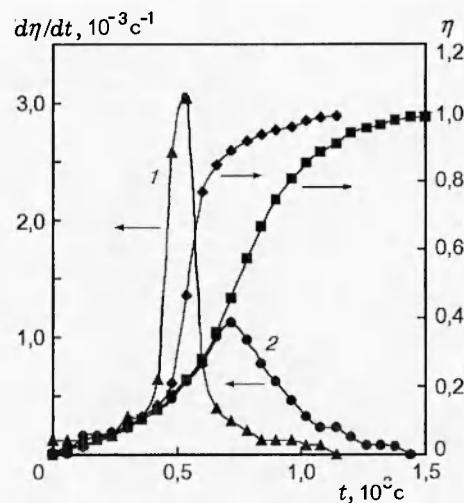


Рис. 3. Кинетические кривые окисления УДП алюминия при $\omega = 10$ К/мин (1) и 5 К/мин (2)

T_1 и $d\eta_2/dt$, η_2 , соответствующих скоростям нагрева ω_1 и ω_2 , которые позволяют получить вид кинетического закона окисления и эффективные аррениусовские параметры процесса [14–16], т. е. конкретный вид кинетического уравнения для каждого УДП.

Как следует из общего уравнения, в случае спрямления данных, взятых при различных значениях температуры T_i , в координатах $\ln(v_1/v_2)$, $(\eta_2 - \eta_1)$ имеем логарифмический закон окисления ($n = 0$, $k_1 > 0$), а в случае спрямления данных в координатах $\ln(v_1/v_2)$, $\ln(\eta_2/\eta_1)$ — степенной закон окисления ($0 < n < 2$, $k_1 = 0$). Здесь $v_i = d\eta_i/dt$ — скорость окисления.

Тангенс угла наклона прямых позволяет определить величину k_1 в первом случае и n — во втором. С использованием этих величин, построив зависимость $\ln v + k_1\eta$ или $\ln v + n \ln \eta$ соответственно для логарифмического или степенного закона окисления от величины $1/T$ для любой из двух термических кривых, по углу наклона прямых определяем значение E и расчетным путем значение k_0 [15].

Примеры обработки результатов и определения кинетических параметров приведены на рис. 4, 5. В табл. 3 даны значения параметров низкотемпературного (до $T = 1000$ К) окисления УДП ряда металлов. Полученные значения E в ряде случаев близки или совпадают с имеющимися в литературе значениями для обычных металлов [13, 17–19], однако значения предэкспонента k_0 для УДП, как правило, в 2–5

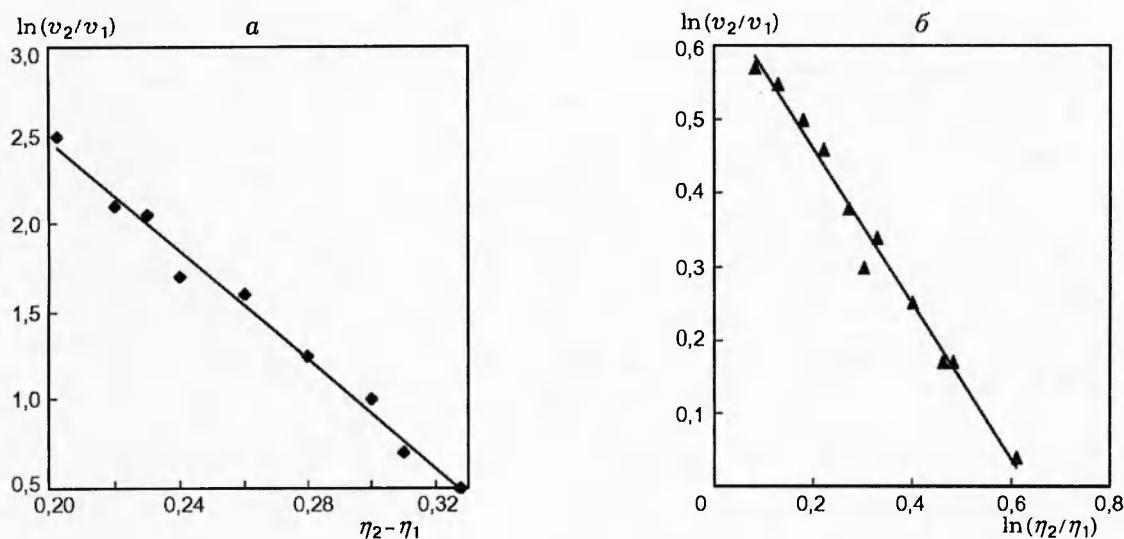


Рис. 4. Определение вида кинетического закона окисления УДП металлов на отдельных стадиях:

a — молибден, $T = 670 \div 920$ К, логарифмический закон; *б* — олово, $T = 490 \div 920$ К, параболический закон

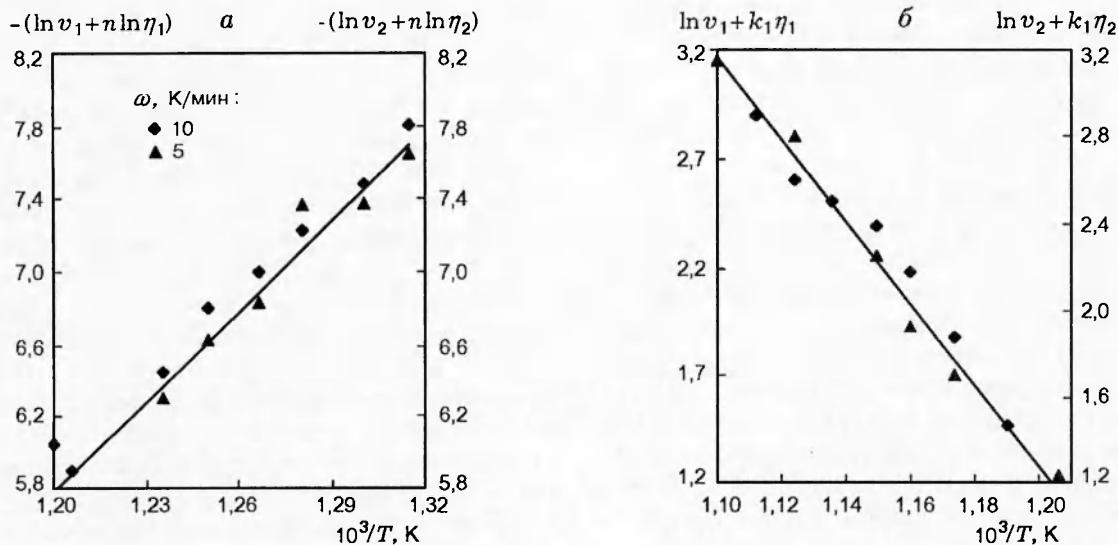


Рис. 5. Определение аррениусовых параметров окисления УДП алюминия:

a — $T = 700 \div 830$ К, линейный закон, *б* — $T = 830 \div 1000$ К, логарифмический закон

раз выше. По абсолютной величине полученные значения E в пределах $40 \div 160$ кДж/моль соответствуют сравнительно слабому диффузионному сопротивлению оксидных пленок на частицах УДП.

Обработка и анализ термических кривых окисления УДП позволяют проследить развитие процесса, начинаящегося при $T = 400 \div 700$ К с линейного окисления до $\eta = 0,1 \div 0,3$ в условиях отсутствия сплошных защитных ок-

сидных пленок одновременно с десорбицией газовой оболочки, и сильное торможение процесса (логарифмический закон) после быстрого окисления свежей поверхности частиц и образования сплошных оксидных пленок (см. табл. 3).

Эксперименты по определению температур самовоспламенения методом ДТА показали, что увеличение массы образца УДП до $100 \div 200$ мг всегда приводит к его самовоспламенению на воздухе в процессе линейного

Таблица 3

Кинетические параметры окисления УДП металлов на воздухе

Металлы	T , К	Закон окисления	\bar{k}_1	k_0	E , кДж/моль
Алюминий	700–830	Линейный	—	$2,2 \cdot 10^6$	155
	> 830	Логарифмический	11	$4,0 \cdot 10^9$	155
Молибден	580–670	Линейный	—	$2,2 \cdot 10^9$	170
	670–920	Логарифмический	16	$2,3 \cdot 10^{37}$	550
Железо	530–770	Линейный	—	$6 \cdot 10^7$	125
	> 770	Логарифмический	12,5	$8,2 \cdot 10^{11}$	84
Цинк	460–620	Линейный	—	$5,2 \cdot 10^5$	100
	> 620	Логарифмический	5,4	$1,5 \cdot 10^6$	100
Олово	420–490	Линейный	—	$3,5 \cdot 10^5$	88
	> 490	Параболический	—	0,475	42
Медь	400–460	Линейный	—	$9,5 \cdot 10^{14}$	160
	460–510	Логарифмический	20	$1,0 \cdot 10^{17}$	160
	510–560	Линейный	—	$3,8 \cdot 10^{-2}$	19
	> 560	Логарифмический	13,5	$1,2 \cdot 10^6$	48

нагрева с $\omega > 10$ К/мин. При этом наиболее низкие температуры самовоспламенения имеют УДП малокалорийных и сравнительно малоактивных металлов — меди и олова. Оценка минимально возможных температур самовоспламенения УДП представляет определенный интерес.

В соответствии с [20] за минимальную температуру самовоспламенения можно принять температуру срыва теплового равновесия (начала саморазогрева образца) T_c , которая определяется отклонением кривой дифференциальной температуры от базовой линии. Последующий резкий выброс кривой ДТА соответствует процессу воспламенения образца при температуре T_b . С увеличением массы образца и скорости нагрева разница $\Delta T = T_b - T_c$ уменьшается, и в предельном случае $T_b \sim T_c$.

Наиболее общей характеристикой процесса окисления УДП любых металлов является, очевидно, наличие на первоначальной стадии окисления участка с линейным законом окисления (см. табл. 3), при котором $n = 0$, скорость окисления не зависит от степени окисления и процесс аналогичен мономолекулярной реакции. Минимальные температуры срыва теплового равновесия по данным ДТА связаны с возникновением заметного саморазогрева именно на этом участке термических кривых, что вполне понятно, учитывая быструю десорбцию защитной газовой оболочки УДП по достижении «пороговой» температуры и появление внешнего слабозащищенного «разрыхленного»

слоя металла на поверхности частиц [21, 22]. При благоприятных условиях — достаточной массе УДП и скорости нагрева, малом теплоотводе и отсутствии разбавления — сильный саморазогрев образца на этом участке приводит к самовоспламенению. Если же самовоспламенения УДП на участке с линейным законом окисления не произошло, то в дальнейшем УДП окисляются и воспламеняются, как и обычные порошки металлов.

Расчет баланса тепловых потоков при линейном нагреве УДП металлов позволяет, используя полученные экспериментальные данные кинетики окисления УДП на участке линейного закона окисления, оценить минимально возможные температуры самовоспламенения УДП металлов (табл. 4).

Для термоаналитического прибора с линейной скоростью нагрева тепловой поток в образец от внешнего источника рассчитывается в виде

$$\Phi_1 = c\rho\omega \quad [\text{Дж}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})],$$

где ρ — плотность металла, c — его теплоемкость. Собственное тепловыделение образца за счет химической реакции при $n = 0$ выражается уравнением:

$$\Phi_2 = Q\rho k_0 \exp(-E/RT),$$

Q — тепловой эффект окисления.

На начальной стадии нагрева до достижения пороговой температуры образец нагревается только за счет внешнего теплоподвода,

Таблица 4
Кинетические параметры начальной стадии окисления УДП металлов на воздухе
и температуры срыва теплового равновесия ($\omega = 10 \text{ К/мин}$)

Металл	η_{\max}	$(d\eta/dt)_{\max},$ 10^{-3} с^{-1}	$k_0,$ с^{-1}	$E_1,$ кДж/моль	$c/Q,$ 10^{-5} К^{-1}	$T_c, \text{ К}$	
						расчет	эксперимент
Алюминий	0,22	3,16	$2,2 \cdot 10^6$	155	3,0	690	720
Молибден	0,90	1,18	$2,2 \cdot 10^9$	170	3,7	600	630
Железо	0,79	1,51	$6,0 \cdot 10^7$	125	6,3	555	570
Цинк	0,70	2,33	$5,2 \cdot 10^5$	100	7,8	480	520
Олово	0,96	0,42	$3,5 \cdot 10^5$	88	10,5	425	450
Медь	0,61	3,05	$9,5 \cdot 10^{14}$	160	16,9	420	430

Примечания. η_{\max} — максимальная степень окисления металла в динамических условиях в интервале температур $420 \div 750 \text{ К}$; E_1 — энергия активации окисления на первом (линейном) участке окисления.

$\Phi_2 \approx 0$. С началом десорбции газов из УДП появляются «незапещенные» участки на поверхности частиц, начинается процесс окисления в отсутствие сплошной равномерной оксидной пленки, $\Phi_2 > 0$. В момент срыва теплового равновесия, т. е. резкого увеличения скорости реакции и собственного тепловыделения, нагрев образца происходит уже независимо от внешнего теплоподвода, $\Phi_2 > \Phi_1$. Равенство тепловых потоков и есть условие срыва теплового равновесия и ускорения самоподдерживающейся реакции, которая при достаточной массе образца и малом теплоотводе переходит в самовоспламенение. Отсюда легко получить формулу для определения минимальных температур срыва теплового равновесия в системе «УДП — воздух»:

$$T_c = -\frac{E}{\ln(\omega c/Q k_0) R} [\text{К}].$$

Как следует из полученной формулы, на величины T_c и T_b влияют и кинетические параметры (причем в большей степени величина k_0), и отношение теплоемкости металла к теплоте его окисления (сгорания) в кислородной среде — c/Q (см. табл. 4). С использованием экспериментально полученных значений кинетических параметров из термогравиметрических экспериментов проведены расчет и сравнение расчетных и экспериментально наблюдаемых значений температуры срыва теплового равновесия (табл. 4).

Данные табл. 4 показывают, что расчетные значения температуры срыва теплового равновесия (окисления с самоускорением) достаточно хорошо совпадают с экспери-

ментально определенными независимым методом, что подтверждает корректность результатов по определению кинетических параметров окисления. При этом наиболее легковоспламеняющимся УДП следует считать малоактивный в обычном состоянии порошок меди (оценочная минимальная температура самовоспламенения УДП $\approx 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$, табл. 4). В исследованном температурном интервале степень окисления η_{\max} относительно мала для алюминия (22 %) и достаточна высока для других металлов (70 \div 96 %), несмотря на значительно более высокие скорости окисления УДП алюминия (см. табл. 4) вследствие более сильного торможения процесса на участке логарифмического закона окисления и практической остановки его при плавлении [7].

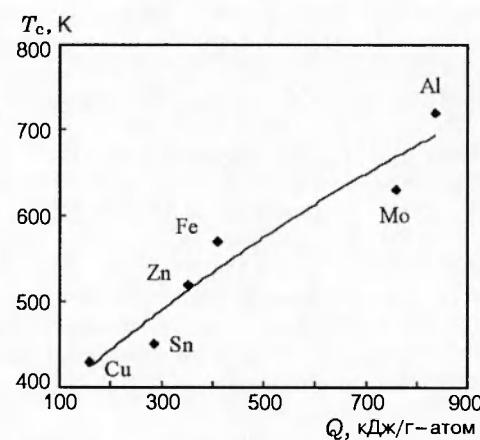


Рис. 6. Корреляция между теплотой окисления и температурой срыва теплового равновесия при окислении УДП металлов

Отчетливая корреляция между величиной $T_c \sim T_b$ и теплотой окисления (калорийностью) металла Q , отнесенной на 1 г-атом металла (рис. 6), которая определяется термодинамической прочностью связи «металл — кислород», позволяет предположить, что в УДП малокалорийных металлов адсорбированные газы (воздух, вода), а также поверхностные оксидные пленки слабее связаны с основным металлом, вследствие чего УДП этих металлов начинают окисляться и воспламеняются при более низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лапоповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
2. Петрунин В. Ф., Рябев Л. Д. Состояние и перспективы развития проблемы «Ультрадисперсные (nano-) системы» // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всерос. конф. М.: МГИФИ, 1998. С. 15–19.
3. Котов Ю. А., Яворовский Н. А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24–30.
4. Яворовский Н. А. Получение ультрадисперсных порошков металлов методом электрического взрыва // Изв. вузов. Физика. 1996. № 4. С. 114–135.
5. Иванов Г. В., Яворовский Н. А., Котов Ю. А. и др. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275, № 4. С. 873–875.
6. Иванов Г. В., Иванов В. Г., Кузнецова В. П., Мельникова Г. А. Возникновение тепловых волн релаксации метастабильного состояния в дисперсных металлических средах // Тез. докл. I Всесоюз. симп. по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984. Т. 1, ч. 1. С. 47.
7. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. 1990. № 9. С. 32–35.
8. Иванов В. Г., Гаврилюк О. В., Глазков О. В., Сафонов М. Н. Свойства и реакционная способность электровзрывных порошков металлов // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всерос. конф. М.: МГИФИ, 1998. С. 139–140.
9. Иванов В. Г., Леонов С. Н., Савинов Г. Л. и др. Горение смесей ультрадисперсного алюминия с гелеобразной водой // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 167–168.
10. Ivanov V. G., Ivanov G. V., Gavriluk O. V., Glazkov O. V. Combustion of ultrafine aluminium in fluid media // Chemical Gasdynamics and Combustion of Energetic Materials: Intern. Workshop-95. Tomsk, 1995. P. 40–41.
11. Ильин А. П., Проскуровская Л. Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 71–72.
12. Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 2. С. 108–110.
13. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов и др. М.: Наука, 1972.
14. Розенбанд В. И., Макарова Е. А. Неизотермический термографический метод определения кинетических параметров реакции взаимодействия металлов с газами // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 669–675.
15. Грива В. А., Розенбанд В. И. Некоторые методологические приемы определения кинетики низкотемпературного окисления металлов неизотермическим термографическим методом // Проблемы технологического горения. Т. I: Кинетика, термодинамика, механизм и теория горения. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. С. 26–30.
16. Барзыкин В. В. Термический анализ реагирующих веществ // Тепломассообмен в процессах горения. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. С. 119–137.
17. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
18. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.
19. Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова и др. М.: Металлургия, 1969.
20. Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И. Модели воспламенения металлов // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 4. С. 558–570.
21. Проскуровская Л. Т., Ильин А. П. Сортированный и химически связанный кислород в УДП алюминия // Физикохимия ультрадисперсных порошков: Межвузовский сб. науч. тр. Томск: ТПИ, 1990. Ч. I. С. 37–40.
22. Ильин А. П. Проблемы стабильности малых частиц и порошков // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всерос. конф. М.: МГИФИ, 1998. С. 136–138.

Поступила в редакцию 29/X 1998 г.,
в окончательном варианте — 16/VI 1999 г.