

О ВЛИЯНИИ ТИПА ПАССИВИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ, РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ И СРОКОВ ХРАНЕНИЯ НА ОКИСЛЕНИЕ И АЗОТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ

А. А. Громов, А. П. Ильин, У. Фозе-Бат*, У. Тайпель*

Томский политехнический университет, 634050 Томск, gromov@tpu.ru

*Фраунгоферовский институт химической технологии, D-76327 Пфинцталь, Германия

Исследованы процессы неизотермического окисления, азотирования и старения порошков алюминия различной дисперсности (нанодисперсные, АСД-1 и пудра ПАП-2). Нанесение неоксидных покрытий на частицы нанопорошков алюминия снижает их термостабильность. Благодаря чешуйчатым частицам пудры ПАП-2 после длительного хранения сохраняет высокую активность при окислении и азотировании, сравнимую с нанопорошком алюминия. Активность грубодисперсного порошка АСД-1, состоящего из сферических частиц, при окислении и азотировании низка и мало изменяется при старении.

Ключевые слова: порошки алюминия, неоксидные покрытия, окисление, старение, азотирование, воздух.

ВВЕДЕНИЕ

Неизотермическое окисление порошков алюминия в воздухе является универсальным экспресс-методом оценки их активности в процессах горения [1]. В работах [1–4] широко обсуждается механизм окисления перспективных энергетических материалов — нано- и микродисперсных порошков алюминия в различных газообразных модельных средах. Считается, что одним из главных отличий термохимических свойств нанопорошков алюминия (ALEX® и его аналогов) от промышленных сферических порошков (АСД-4, АСД-6 и т. д.) и пудры (ПАП-1, ПАП-2 и т. д.) является низкая температура начала окисления и воспламенения [3]. В работе [2] приведены данные об окислении порошков алюминия различной дисперсности (0.01 ÷ 25 мкм) в условиях линейного нагрева в воздухе. К сожалению, в [2] не представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии, которые позволили бы судить о толщине оксидной пленки на частицах. Отсутствие этих данных усложняет анализ экспериментальных данных. Естественно, что порошки столь различной дисперсности

были получены различными методами: ALEX (0.01 ÷ 0.15 мкм) — электрическим взрывом проводников [5], более крупные порошки — распылением расплава (что в работе [2] не уточняется). Характеристики порошков алюминия сильно зависят от способа их получения [6]: частицы ALEX имеют дефектную структуру и покрыты тонким оксидным слоем (до 8 нм на частицах диаметром 100 нм), сферические частицы — гладкие и массовое содержание металлического алюминия в них $C_{Al} \approx 90\%$, в то время как поверхность частиц более крупных порошков, полученных в равновесных условиях, — негладкая и содержание металла в них на 7 ÷ 8 % больше.

Толщина, состав и структура оксидного слоя на частицах обуславливают основные отличия свойств порошков при их гетерогенном окислении, так как определяют скорость диффузии газообразного окислителя при низких температурах, а следовательно, температуру воспламенения и время задержки воспламенения. Таким образом, для корректного сравнения термохимических характеристик разных порошков алюминия необходимо приводить более подробные данные о способе получения и времени хранения порошка, распределении частиц по размерам, площади удельной поверхности порошков, толщине оксидного слоя на частицах, содержании металла в порошке. Для промышленного порошка АСД-1 подробная характеристика свойств

U. Foerter-Barth, U. Teipel.
Fraunhofer Institute of Chemical Technology, D-76327 Pfinztal, Germany.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-98002-обь).

имеется в работе [7], для пудры ПАП-2 — в ГОСТ 5494-95, физико-химические характеристики нанопорошков алюминия приведены в работе [8].

Микро- и нанодисперсные порошки алюминия непосредственно после получения в среде инертных газов (аргона или аргона с азотом) являются пирофорными, поэтому для их стабилизации поверхность частиц подвергают пассивации. Пассивация является неотъемлемой стадией производства порошков, а для нанопорошков она во многом определяет их химическую стабильность и активность в процессах окисления. Традиционный метод пассивации поверхности микродисперсных порошков — покрытие предельными углеводородами. Так, пудра ПАП-2, изготовленная по ГОСТ 5494-95, содержит $2 \div 3$ % парафина (по массе). Частицы электровзрывных нанопорошков алюминия (НПА) в большинстве случаев пассивированы оксидными пленками с аморфной или кристаллической структурой [6]. Оксидные пленки на частицах НПА формируются при их медленном окислении воздухом в процессе пассивации. Пленки могут иметь различную толщину и химический состав в зависимости от способа получения и пассивации порошков. Для электровзрывных НПА соотношение толщины оксидной пленки ($L_c = 2 \div 8$ нм) и диаметра частиц (D_p) при пассивации воздухом минимально и составляет $L_c/D_p = 0.01 \div 0.05$ по данным просвечивающей электронной микроскопии [8]. Для нанопорошков, полученных в равновесных условиях, это соотношение может достигать значения ≈ 0.2 для частиц диаметром 100 нм (толщина пленки Al_2O_3 20 нм). Оксидная составляющая является энергетическим балластом при горении порошков в составе композиций. Тем не менее массовое содержание оксида алюминия для большинства НПА превышает 10 % [2], в то время как микродисперсные порошки АСД содержат лишь $1.5 \div 5$ % оксидов. Например, массовое содержание металлического алюминия в НПА, стабилизированных органическими реагентами, составляет $C_{\text{Al}} = 86 \div 90$ % [9], что, вероятно, связано с недостаточно разработанной методикой пассивации и нанесения покрытий на частицы. Низкое содержание металла в НПА приводит к потере ряда преимуществ при его использовании в смесевых композициях вместо микродисперсных порошков.

Таким образом, исследования с целью

улучшения свойств НПА должны быть сосредоточены в двух направлениях: поиск эффективных пассивирующих реагентов для нанопорошков и одновременно повышение содержания металлического алюминия в НПА. Значительный интерес представляют порошки, пассивированные не оксидными пленками, являющимися «балластом» при горении, а активными реагентами, увеличивающими теплоту сгорания порошка. Неоксидные пассивирующие покрытия следует наносить на частицы уже в процессе получения НПА или после охлаждения частиц, но до их контакта с воздухом [9–11], так как при первом же соприкосновении с воздухом частицы алюминия немедленно окисляются.

В данной работе приведены результаты дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) исследования электровзрывных НПА, пассивированных неоксидными пленками: нитроцеллюлозой, олеиновой и стеариновой кислотами, бором. Для сравнения были исследованы образцы НПА с покрытием из оксида алюминия. Исследованы также микро- и нанодисперсные порошки, хранившиеся на воздухе в течение длительного времени.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Получение НПА осуществлялось методом электрического взрыва проводников с использованием установки УДП-4Г, предназначенной для полупромышленного изготовления нанопорошков металлов (НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета). Характеристики установки УДП-4Г приведены в работе [12]. Все образцы НПА получены в аргоне ($p = 1.5$ атм). Введенная в проводник энергия на 10 % превышала энергию сублимации проводника, подаваемое на проводник напряжение — 26 кВ, индуктивность разрядного контура — 0.6 мкГн, диаметр и длина взрываемого проводника — 0.38 и 70 мм соответственно.

Пассивация НПА. После получения образца порошка в установке УДП-4Г контейнер-накопитель НПА (массой ≈ 100 г после ≈ 970 взрывов) помещался в герметичный бокс, заполненный аргоном (объемная концентрация воздуха ≈ 0.1 %) при комнатной температуре. Порошок непрерывно перемешивался в течение 25 ч, при этом концентрация воздуха в пассивационном боксе поддерживалась постоянной.

Пассивация НПА нитроцеллюлозой (НЦ), олеиновой, стеариновой кислотами и борорганическим спиртом проводилась с использованием безводных растворов соответствующих органических веществ [13]. Суспензии порошков непрерывно перемешивались в течение 1 ÷ 2 ч, чтобы предотвратить локальный разогрев. Затем остаточный растворитель удалялся под вакуумом.

Исследуемые микродисперсные порошки АСД-1 и ПАП-2 имели характеристики в соответствии с ГОСТ 4960-72 и ГОСТ 5494-95.

Термический анализ образцов проводили с помощью ДТА-ТГ-анализаторов STA-409 (NETZSCH, Германия) при температуре до 1000 °С в азоте и Q-1500 D (Paulik-Paulik-Erdey, Венгрия) до 1300 °С в воздухе. Скорость линейного нагрева составляла 10 °С/мин, в качестве эталона для термического анализа использовался α -Al₂O₃.

При линейном нагреве порошков алюминия в воздухе продукты окисления всех образцов до температуры 1300 °С по данным рентгенофазового анализа состояли из α -Al₂O₃. Степень окисленности алюминия кислородом воздуха по реакции $2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3$ рассчитывалась следующим образом: если содержание исходного алюминия в порошке принять за единицу массы, то после окисления расчетная масса продукта окисления (Al₂O₃) должна составить 1.89, с учетом того, что весь металлический алюминий окислился. Аналогично для анализа образцов в азоте масса AlN должна составить 1.52, если считать нитрид единственным продуктом азотирования, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. В случае неполного окисления (азотирования) степень окисленности должна быть менее 1.89 (1.52) соответственно.

Параметры активности изученных порошков (табл. 1, 2) находили по предложенной ранее методике [1]. При обработке кривых ТГ и ДТА определялись температуры начала азотирования (T_{nitrid}) и окисления (T) путем проведения касательных к кривым ТГ [1]; экзотермические (ΔH_{nitrid}^{Al} , ΔH_{ox}^{Al}) и эндотермические (ΔH_m^{Al} при $T = 660$ °С) тепловые эффекты при соответствующих температурах; масса m адсорбированных газов (покрытия) до 500 °С, равная уменьшению массы по кривым ТГ (%) при нагревании образцов НПА; увеличение массы Δm при азотировании ($T = 500 \div 1000$ °С) или окислении ($T = 400 \div 600$ и

$T = 400 \div 1300$ °С); степени превращения Al в AlN и Al в Al₂O₃, вычисляемые по формулам

$$\alpha_{Al \rightarrow AlN} = \frac{+\Delta m}{C_{Al} \cdot 0.52} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

$$\alpha_{Al \rightarrow Al_2O_3} = \frac{+\Delta m}{C_{Al} \cdot 0.89} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $+\Delta m$ — увеличение массы, определенное по кривой ТГ, %; C_{Al} — содержание металлического алюминия в исходном НПА, %.

Химический анализ образцов порошков на содержание металлического алюминия проводили упрощенным волюмометрическим методом по ГОСТ 5494-95 «Пудра алюминиевая». Удельная площадь поверхности исследованных образцов определялась по методу БЭТ. Результаты измерений представлены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Влияние пассивирующих покрытий на активность порошков (образцы 1, 6–9, табл. 1–3)

Снижение площади удельной поверхности образцов 6–9, пассивированных растворами, по сравнению с образцом 1, пассивированным «сухим» способом, связано со значительным количеством остаточного растворителя на частицах (табл. 3). Это подтверждается снижением содержания металла в образцах 6–9: максимально для НПА, пассивированного олеиновой кислотой, — до 45 %. Следовательно, покрытие частиц органическими реагентами приводит к существенному снижению удельного содержания металла в порошке. В случае бора эффект снижения выражен не так ярко. Следует отметить, что термин «удельное содержание металла» характеризует массовое содержание металла в порошке, а не в частице. Содержание металла в частице при пассивировании НПА олеиновой кислотой выше, чем при пассивировании НПА воздухом. По данным просвечивающей электронной микроскопии частица порошка, пассивированного воздухом, покрыта пленкой оксида толщиной 5 ÷ 8 нм (рис. 1, а), в то время как частица порошка, пассивированного олеиновой кислотой (рис. 1, б), не имеет оксидного слоя и защищена от окисления, вероятно, слоем олеата алюминия. Реальная толщина оксидного слоя на частицах НПА (см. рис. 1, а)

Таблица 1
 Параметры активности порошков алюминия ($m = 4.4$ мг) при их линейном нагреве в азоте

| Номер образца | Порошок (покрытие), условия хранения | ΔH_m^{Al} , Дж/г (при 600 °С) | T_{nitrid} , °С | ΔH_{nitrid}^{Al} , Дж/г | m , % | Δm , % (500 ÷ 1000 °С) | $\alpha_{Al \rightarrow AlN}$, % (500 ÷ 1000 °С) |
|---------------|---|---------------------------------------|-------------------|---------------------------------|---------|--------------------------------|---|
| 1 | НПА (Al ₂ O ₃), свежий | -280 | 798 | 4270 | 0.4 | 37.8 | 79.9 |
| 2 | НПА (Al ₂ O ₃), 6 месяцев хранения | -245 | 749 | 2740 | 1.6 | 36.4 | 79.5 |
| 3 | НПА (Al ₂ O ₃), 6 лет хранения | -164 | 685 | 1170 | 2.6 | 33.3** | 75.3 |
| 4 | АСД-1 (парафин), 6 лет хранения | -550 | — | — | 0.9 | 4.2 | 8.2 |
| 5 | ПАП-2 (парафин), 6 лет хранения | -529 | 577 | 2850 | 0.4* | 60.7 | Больше теоретически возможной |
| 6 | НПА (НЦ), свежий | -89 | 553 | 3940 | 24.0* | 29.1** | 82.3 |
| 7 | НПА (В), свежий | -287 | 749 | 534 | 3.3 | 33.1** | 75.8 |
| 8 | НПА (стеариновая к-та), свежий | -109 | 690 | 584 | 11.0 | 16.2 | 39.4 |
| 9 | НПА (олеиновая к-та), свежий | -84 | 700 | 230 | 11.6 | 20.9 | 89.3 |

Примечания. *Разложение покрытия сопровождается экзоэффектом на кривой ДТА (выгорание НЦ для образца 6 и парафина для образца 5); **до 900 °С.

Таблица 2
 Параметры активности порошков алюминия ($m = 100.0$ мг) при их линейном нагреве в воздухе

| Номер образца | Порошок (покрытие), условия хранения | T_{ox} , °С | ΔH_{ox}^{Al} , отн. ед. | m , % | Δm , % | | $\alpha_{Al \rightarrow Al_2O_3}$, % (400 ÷ 1300 °С) |
|---------------|---|---------------|---------------------------------|---------|----------------|---------------|---|
| | | | | | 400 ÷ 660 °С | 400 ÷ 1300 °С | |
| 1 | НПА (Al ₂ O ₃), свежий | 400 | 1 | 1.5 | 14.6 | 54.5 | 67.3 |
| 4 | АСД-1 (парафин), 6 лет хранения | 995 | 0.15 | 1.5 | 1.1 | 9.7 | 11.1 |
| 5 | ПАП-2 (парафин), 6 лет хранения | 405 | 3.10 | 2.4 | 10.5 | 63.8 | 76.2 |
| 8 | НПА (стеариновая к-та), свежий | 390 | 1.48 | 2.9 | 17.0 | 47.3 | 67.2 |
| 9 | НПА (олеиновая к-та), свежий | 375 | 1.34 | 6.9 | 17.5 | 38.8 | 96.8 |

Таблица 3
Характеристики исследованных порошков алюминия

| Номер образца | Порошок (покрытие), условия хранения | s , м ² /г | a_s , нм** | C_{Al} , % | L_c^{calc} , нм |
|---------------|---|-------------------------|--------------|--------------|-------------------|
| 1 | НПА (Al ₂ O ₃), свежий | 20.5 | 105 | 91 | 1.2 |
| 2 | НПА (Al ₂ O ₃), 6 месяцев хранения | 18.6 | 115 | 88 | 1.7 |
| 3 | НПА (Al ₂ O ₃), 6 лет хранения | 19.4 | 110 | 85 | 2.1 |
| 4 | АСД-1 (парафин), 6 лет хранения | 0.2 | 10 714 | 98 | 25.6 |
| 5 | ПАП-2* (парафин), 6 лет хранения | 5.4 | 397 | 94 | 2.9 |
| 6 | НПА (НЦ), свежий | 12.6 | 170 | 68 | — |
| 7 | НПА (В), свежий | 12.0 | 179 | 84 | — |
| 8 | НПА (стеариновая к-та), свежий | 12.1 | 177 | 79 | — |
| 9 | НПА (олеиновая к-та), свежий | 14.3 | 150 | 45 | — |

Примечания. s — площадь удельной поверхности, a_s — среднеповерхностный диаметр частиц, C_{Al} — массовое содержание металлического алюминия, L_c^{calc} — расчетная толщина оксидного слоя; *чешуйчатые частицы, ** $a_s = 6/(s \cdot 2.7)$ для сферических частиц алюминия.

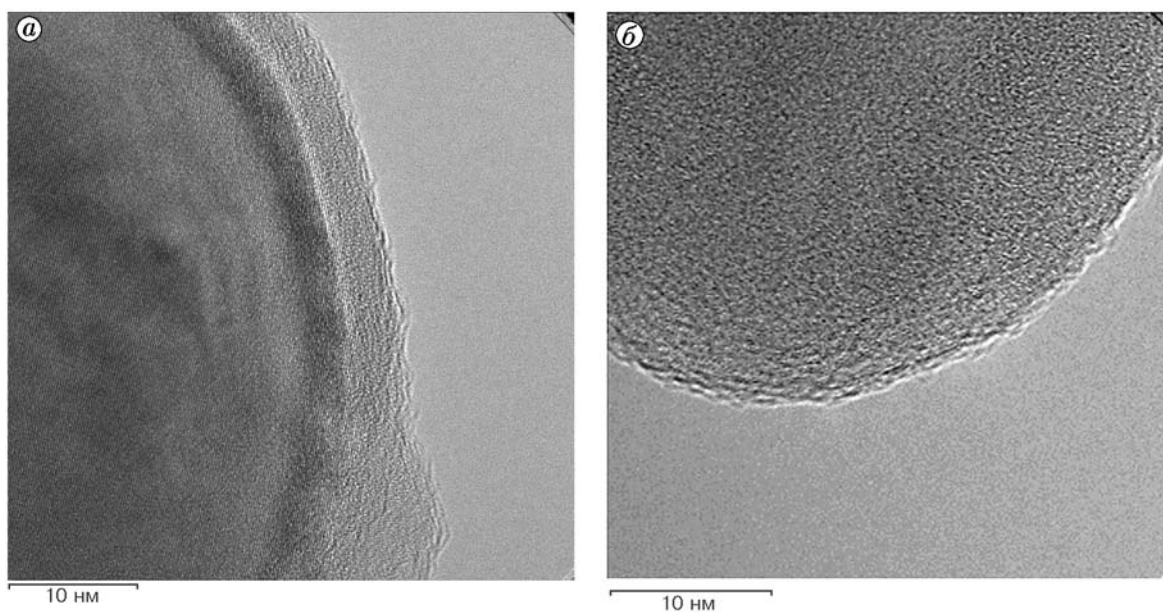


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии частиц НПА, пассивированных воздухом (а) и олеиновой кислотой (б)

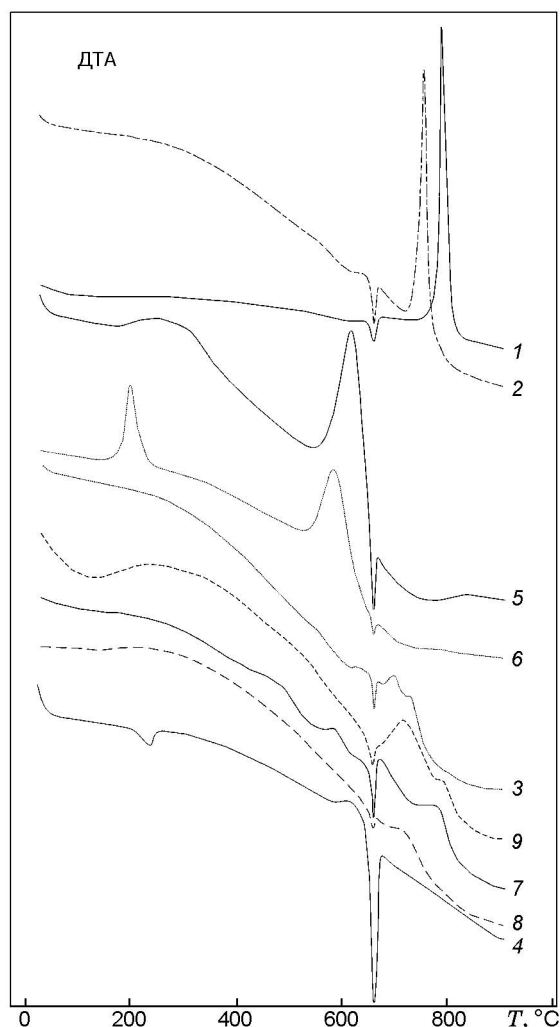


Рис. 2. Кривые ДТА линейного нагрева порошков алюминия в азоте:

начальная масса 4.4 мг, скорость нагрева 10 К/мин, эталон — α - Al_2O_3 ; нумерация образцов соответствует номерам в табл. 3

выше расчетной (табл. 3), что связано с погрешностями стандартных химических анализов.

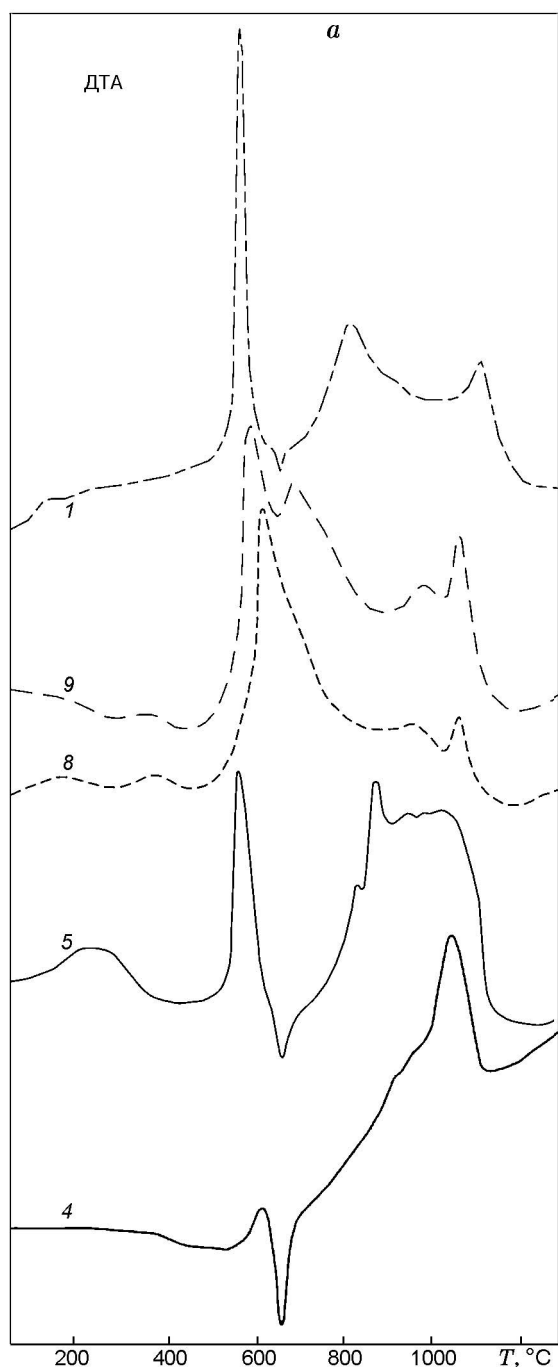
Наименьшую температуру начала азотирования имел НПА (НЦ) (образец 6, табл. 1), что, вероятно, вызвано предварительной активацией его поверхности при разложении НЦ ($T_{decomp} = 195$ °С, рис. 2). Наиболее термостабильным в азоте оказался образец НПА (Al_2O_3), что, вероятно, объясняется большой прочностью свежих аморфных оксидных пленок на частицах. Экзотермический тепловой эффект азотирования максимален для свежего образца НПА (Al_2O_3). Образец НПА (НЦ) также имел высокую теплоту азотирования

(3 940 Дж/г), что может быть обусловлено как одновременным азотированием алюминия и разложением остаточной НЦ, так и более глубоким азотированием алюминия за счет предварительной активации поверхности. Степень превращения Al в AlN была максимальной для образца НПА, пассивированного олеиновой кислотой (образец 9, табл. 1).

Окисление в воздухе образцов НПА с покрытиями (рис. 3) характеризуется высокой степенью превращения, максимальной для образца, пассивированного олеиновой кислотой (см. табл. 2), менее интенсивным окислением образца НПА (Al_2O_3) на начальной стадии, наличием интенсивной высокотемпературной стадии окисления и заканчивается в интервале температур $1100 \div 1200$ °С для исследованных порошков с покрытиями (по кривым ДТА, рис. 3,а). В воздухе, в отличие от азота, интенсивное окисление НПА начинается ниже температуры плавления алюминия (660 °С) и протекает в несколько стадий, самая интенсивная из которых — первая (рис. 3,б). Уменьшение массы при температуре 900 °С, наблюдаемое для образцов порошков, покрытых олеиновой и стеариновой кислотами, по кривой ТГ (рис. 3,б), вероятно, объясняется формированием промежуточных термостойких карбид- и/или нитридсодержащих фаз, затем доокисляющихся в воздухе. Последующее снижение массы при температуре более 1100 °С связано с высокой летучестью оксида алюминия в присутствии жидкого алюминия [14]. Это объясняет кажущееся не 100 %-е окисление металлического алюминия даже при 1300 °С (см. табл. 2). При этом по данным рентгенофазового анализа в продуктах окисления фаза металлического алюминия отсутствует для всех исследованных образцов, т. е. ее массовое содержание может находиться ниже предела чувствительности метода (3 %). Другой вероятной причиной не 100 %-го превращения алюминия может быть капсулирование металла в центре частиц под толстым слоем оксида, что сильно замедляет диффузию воздуха к поверхности металла и его доокисление.

Влияние формы, размеров частиц и сроков хранения на активность порошков (образцы 1–5, табл. 1–3)

Влияние формы частиц порошка на кинетические характеристики процесса окисления



в воздухе значительно: по данным табл. 1 пудра ПАП-2 после шести лет хранения, благодаря более крупным частицам, значительно превосходит по активности НПА шести лет хранения. Даже состаренная пудра ПАП-2 имеет теплоту азотирования, сравнимую с НПА после шести месяцев хранения при значительно большем содержании металлического алюминия в ПАП-2 (см. табл. 3). Аномально высокая степень превращения алюминия в нитрид (больше теоре-

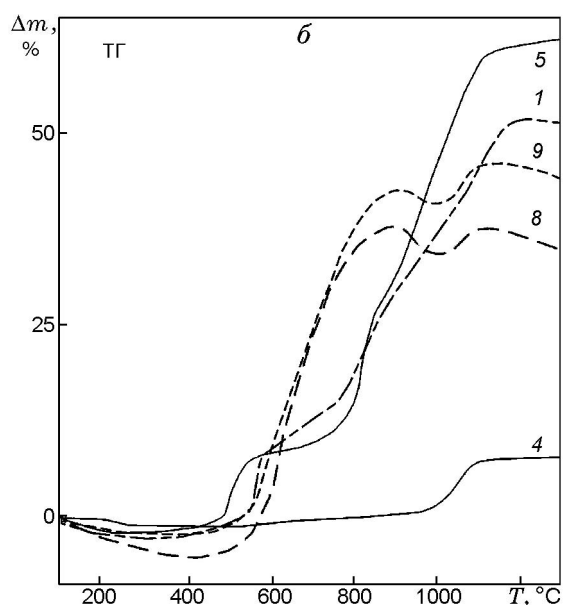


Рис. 3. Кривые ДТА (а) и ТГ (б) линейного нагрева порошков алюминия в воздухе:

начальная масса 100.0 мг, скорость нагрева 10 К/мин, эталон — α - Al_2O_3 ; нумерация образцов соответствует номерам в табл. 3

тически возможной) для ПАП-2 (см. табл. 1) обусловлена, вероятно, значительным количеством хемосорбированного кислорода и воды на поверхности частиц и параллельным протеканием процесса окисления алюминия хемосорбированными продуктами и процесса азотирования. Образовавшийся оксид алюминия устойчив в азоте до температуры 1000 °С и вносит значительный вклад в увеличение массы образца 5 (см. табл. 2). При окислении в воздухе состаренная пудра ПАП-2 является чрезвычайно высокорекреационноспособной: по температуре начала окисления она сравнима со свежим НПА (Al_2O_3), а по тепловому эффекту окисления превышает образец 1 из табл. 1.

Состаренный грубодисперсный порошок АСД-1, напротив, чрезвычайно инертен при линейном нагревании как в азоте, так и в воздухе (см. табл. 1, 2): по кривым ТГ степень превращения Al в AlN составляет 8.2 % до 1000 °С, а в Al_2O_3 — 11.1 % до 1300 °С. Вероятно, при нагревании порошка АСД-1 происходит коалесценция частиц в жидкой фазе и значительно снижается реакционная поверхность, что приводит к низким скоростям реакций окисления и азотирования. Сравнение реакционной способности состаренного и свежего порошков АСД-1, исследованных в аналогич-

ных условиях в работе [1], показало, что параметры активности этого порошка при хранении изменяются незначительно.

Реакционная способность НПА, пассивированного воздухом и состаренного, нелинейно снижается: массовое содержание металла в порошке за шесть лет хранения уменьшилось на 6 % (см. табл. 3), тепловой эффект азотирования образца 3 снизился в 3.8 раза (см. табл. 1), а степень превращения в AlN увеличилась на 0.6 % по сравнению с образцом 1 (свежий порошок). Неожиданным оказалось уменьшение температуры начала азотирования: с 798 °С для свежего порошка до 685 °С для порошка, хранившегося три года. Это может быть связано с более хрупкими и/или пористыми оксидными пленками на состаренных частицах, их интенсивным растрескиванием при нагревании и, как следствие, снижением температуры азотирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанесение защитных неоксидных покрытий на частицы НПА при их пассивировании снижает термостабильность порошков при окислении и азотировании. Значительно уменьшается массовое содержание металла в порошках НПА, пассивированных растворами органических веществ: порошки содержат большое количество сорбированных растворителей, но содержание металла в частицах увеличивается. Степень превращения НПА, пассивированного олеиновой кислотой, при азотировании и окислении выше, чем у контрольного образца, пассивированного воздухом. В дальнейшем предполагается прямое исследование характеристик горения НПА с покрытиями в составе энергетических композиций.

Форма частиц значительно влияет на процессы окисления и азотирования порошков алюминия. Параметры активности пудры ПАП-2 после шести лет хранения сравнимы с активностью образца НПА, срок хранения которого в 12 раз меньше. При этом содержание металла в состаренной пудре ПАП-2 выше, чем в свежем НПА, что обусловлено большим размером частиц пудры. Активность грубодисперсного порошка АСД-1, состоящего из сферических частиц, при окислении и азотировании низка и мало изменяется при старении.

Содержание металла в образце НПА, пассивированном воздухом, быстро снижается в

течение первых шести месяцев хранения, а затем — незначительно, что, по-видимому, связано с неоптимальными условиями пассивации. Для таких образцов (аналогов промышленного порошка ALEX) целесообразно применение НПА в энергетических композициях в кратчайшие сроки после получения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ильин А. П., Громов А. А., Яблунский Г. В.** Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 4. С. 58–62.
2. **Eisenreich N., Fietzek H., Juez-Lorenzo M. M., et al.** On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29, N 3. P. 137–145.
3. **Jones D. E. G., Turcotte R., Fouchard R. C., et al.** Hazard characterization of aluminum nanopowder compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2003. V. 28, N 3. P. 120–131.
4. **Maranda A., Papilski A., Galezowski D.** Investigation on detonation and thermochemical parameters of aluminized ANFO // Energetic Mater. 2003. V. 21. P. 1–13.
5. **Ivanov Yu. F., Osmonoliev M. N., Sedoi V. S., et al.** Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2003. V. 28, N 6. P. 319–333.
6. **Ильин А. П., Громов А. А.** Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во ТГУ, 2002.
7. **Ратько А. И., Романенков В. Е., Болотникова Е. В., Крупенькова Ж. В.** Гидротермальный синтез пористой металлокерамики Al₂O₃/Al. I. Закономерности окисления порошкообразного алюминия и формирования структуры пористого композита Al(OH)₃/Al // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 1. С. 154–161.
8. **Sanchez-Lopez J. C., Fernandez A., Conde C. F., et al.** The melting behavior of passivated nanocrystalline aluminum // Nanostructured Mater. 1996. V. 7, N 8. P. 813–822.
9. **Жигач А. Н., Лейпунский О. И., Кусков М. Л. и др.** Синтез покрытий на поверхности ультрамелкодисперсных частиц алюминия // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 4. С. 72–78.
10. **Ramaswamy A. L., Kaste P.** Combustion modifiers for energetic materials // 34th Intern. Annual Conf. of ICT «Energetic Materials: Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics», June 24–June 27, 2003, Karlsruhe, Germany. P. (21-1)–(21-15).

11. **Kwon Y. S., Gromov A. A., Pyin A. P., Rim G. H.** Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires // *Appl. Surface Sci.* 2003. V. 211. P. 57–67.
12. **Kwon Y. S., Jung Y. H., Yavorovsky N. A., et al.** Ultrafine metal powders by wires electric explosion method // *Scripta Mater.* 2001. V. 44. P. 2247–2251.
13. **Способ** получения порошков: Пат. 2139776 РФ / Ильин А. П., Краснятов Ю. А., Тихонов Д. В.
14. **Leo B., Searcy A. W.** The gaseous species of the Al—Al₂O₃ system // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 5308–5314.

*Поступила в редакцию 8/XII 2004 г.,
в окончательном варианте — 20/V 2005 г.*
