

01.07.10

Плавление нанообъектов алюминия при давлении 10^{-4} –100 GPa

© А.П. Чернышев^{1,3}, Б.П. Толочко^{1,2}

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия

E-mail: alfred.chernyshev@solid.nsc.ru

Поступила в Редакцию 20 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 15 февраля 2026 г.

Принята к публикации 18 февраля 2026 г.

Наночастицы алюминия широко используются в качестве добавки в композитных и смесевых взрывчатых веществах и ракетном топливе. Находясь в зоне химической реакции, наночастицы подвергаются воздействию высоких температур и давлений. Для адекватного описания процессов, протекающих при сгорании модифицированного частицами алюминия ракетного топлива, и физико-химических процессов, протекающих в зоне химической реакции при детонации композитных и смесевых взрывчатых веществ, необходимо знать зависимость температуры плавления наночастиц алюминия от их характерного размера и приложенного давления. В настоящей работе нанотермодинамическим методом исследована зависимость температуры плавления нанообъектов алюминия (сферических и кубических наночастиц, нановолокон (нанопроволок) и тонких пленок) в диапазоне характерных размеров $4\text{--}10^3$ nm, находящихся под действием гидростатического давления (10^{-4} –100 GPa).

Ключевые слова: наночастицы алюминия, энтальпия и энтропия плавления нанообъектов алюминия при высоком давлении, влияние характерного размера и морфологии нанообъектов алюминия на их температуру плавления при высоком гидростатическом давлении, колебательная составляющая энтропии плавления при высоком давлении.

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63561.358-25

1. Введение

Наночастицы алюминия обладают большой удельной поверхностью, относительно высокой плотностью, большой удельной теплотой сгорания и высокой реакционной способностью. Это позволило широко использовать наночастицы алюминия в качестве добавки в композитных и смесевых взрывчатых веществах (ВВ) и ракетном топливе [1,2]. Типичный характерный размер частиц алюминия, используемых в ракетных топливах, составляет порядка $\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ [2]. Однако было показано, что скорость горения ракетного топлива может быть увеличена за счет использования алюминиевых нанопорошков (АНП), обладающих более высокой удельной поверхностью. Замена алюминиевых порошков, состоящих из частиц микронного размера, на АНП способна увеличить скорость горения ракетного топлива на $\sim 100\%$ [2].

Наночастицы алюминия используются для изготовления смесевых и композитных ВВ [1]. Теплота взрыва, характеризующая энергосодержание и способность ВВ совершать механическую работу, увеличивается при добавлении в их состав алюминиевых порошков. В композитных и смесевых ВВ увеличение теплоты взрыва обусловлено выделением энергии окисления алюминия.

Окисление происходит на поверхности частиц алюминия, поэтому чем больше поверхность, тем быстрее протекает окисление. С другой стороны, с уменьшением характерного размера частиц алюминия одновременно с увеличением удельной поверхности растет и доля атомов алюминия, находящихся в окисленном поверхностном слое, что снижает удельную теплоту окисления АНП. Эти две противоположные тенденции приводят к появлению максимума на кривой зависимости теплота взрыва – характерный размер частиц алюминия, который в смесевых и композитных ВВ $\text{HMX}+\text{Al}$ и HMX/Al находится при характерном размере частиц алюминия в интервале $0.1\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ [3,4].

Используемые в смесевых ВВ алюминиевые порошки состоят из частиц, имеющих структуру ядро-оболочка. В зависимости от способа производства оболочка может состоять как из оксида алюминия, так и из другого вещества, например гексаметилдисилазана или графита [5,6]. Наиболее реакционноспособной частью этой структуры является ядро, состоящее целиком из алюминия. Ударная волна разрушает оболочку и алюминиевое ядро становится доступным для взаимодействия с продуктами детонации. Для детального описания взаимодействия частиц алюминия с окружающей средой необходимо знать их агрегатное состояние в зоне химической реакции.

Следует отметить, что даже при наличии целостной оболочки (например, при использовании алюминиевых порошков в качестве добавки к ракетному топливу) плавление приводит к увеличению удельного объема и, как следствие, к повышению давления внутри ядра и на его оболочку. При толщине 2–4 нм оксидная оболочка способна выдержать давление расплавленного ядра, которое составляет 1–4 МПа [1]. Таким образом, при наличии целостной оксидной оболочки плавление алюминиевого ядра происходит при повышенном давлении, что приводит к повышению температуры плавления. Частичное или полное разрушение хрупкой оксидной оболочки под действием растягивающего напряжения, создаваемого расплавленным алюминиевым ядром, облегчает движение жидкого алюминия наружу за счет диффузии и/или протекания через трещины в оксидном слое. Если же на поверхность алюминиевой частицы предварительно нанесена гибкая и пластичная оболочка, то она может не разрушиться при плавлении алюминиевого ядра. В последнем случае окисление алюминия будет обусловлено только диффузией через пластичную оболочку [7].

С одной стороны, при повышении давления растет температура плавления алюминия [8,9], с другой стороны, при уменьшении характерного размера нанобъектов их температура плавления уменьшается [10,11]. Поэтому при описании плавления наночастиц необходимо учитывать зависимость температуры плавления от их характерного размера. В работе [12] было проведено молекулярно-динамическое моделирование плавления наночастиц алюминия с характерным размером в интервале 3.5–26 нм при давлении 25.3 ГПа. Моделирование показало, что ход зависимости температуры плавления наночастиц алюминия от их радиуса при давлении 2.53 ГПа аналогичен ходу той же зависимости при атмосферном давлении: с уменьшением радиуса наночастиц их температура плавления уменьшается. При анализе доступной литературы было обнаружено, что систематического исследования влияния гидростатического давления на температуру плавления нанобъектов алюминия проведено не было. Поэтому целью настоящей работы явилось теоретическое исследование влияния давления (в интервале 10^{-4} –100 ГПа), морфологии (наночастиц, нанопроволок и тонких пленок) и характерного размера (в интервале 4– 10^3 нм) на температуру плавления нанобъектов алюминия.

2. Теория

При фиксированном внешнем давлении температура плавления нанобъектов зависит от их морфологии и характерного размера D и определяется следующим соотношением [8]:

$$T_m(\chi) = T_m(\infty) \exp\left(-\frac{2\Delta S_{\text{vib}}(\infty)}{3R} \chi\right). \quad (1)$$

Здесь $T_m(\infty)$ — температура плавления массивного образца (здесь и ниже знак ∞ показывает, что данная физическая величина относится к массивному образцу вещества); $\Delta S_{\text{vib}}(\infty)$ — колебательная составляющая энтропии плавления; $\chi = n_s/n_b$ — отношение количества поверхностных атомов n_s к количеству объемных атомов n_b ; R — универсальная газовая постоянная. Величина χ для нанобъектов простой формы определяется соотношением [8]:

$$\chi = \frac{1}{D/D_0 - 1}, \quad (2)$$

где $D_0 = 2(3-d)h$, для сферических наночастиц D — это диаметр наночастицы (для кубических наночастиц D — это длина ребра куба) $d = 0$; для нанопроволок D — это их диаметр, $d = 1$; для тонких пленок D — это толщина пленки, $d = 2$; h — диаметр атома алюминия [8,13].

В работе [14] показано, что энтропию плавления можно рассматривать как сумму трех составляющих — позиционной $\Delta S_{\text{pos}}(\infty)$, колебательной $\Delta S_{\text{vib}}(\infty)$ и электронной $\Delta S_{\text{el}}(\infty)$:

$$\Delta S_m(\infty) = \Delta S_{\text{vib}}(\infty) + \Delta S_{\text{pos}}(\infty) + \Delta S_{\text{el}}(\infty). \quad (3)$$

Составляющая энтропии плавления $\Delta S_{\text{pos}}(\infty)$ обусловлена позиционным разупорядочением при переходе вещества из твердого состояния в жидкое. Она зависит от количества видов частиц, участвующих в разупорядочении. В случае простых веществ, таких как алюминий, в разупорядочении участвуют атомы вещества и их вакансии. Поэтому величина $\Delta S_{\text{pos}}(\infty)$ может быть вычислена по формуле [8,14]

$$\Delta S_{\text{pos}}(\infty) = -R(x_A \ln x_A + x_V \ln x_V), \quad (4)$$

здесь x_A и x_V — мольные доли основного вещества и вакансий соответственно, $x_V = 1 - x_A$,

$$x_A = \frac{1}{1 + \Delta V_m(\infty)/V_s(\infty)}. \quad (5)$$

Изменение удельного объема при плавлении равно

$$\Delta V_m(\infty) = V_{\text{liq}}(\infty) - V_s(\infty), \quad (6)$$

где $V_{\text{liq}}(\infty)$ и $V_s(\infty)$ удельный объем в жидком и твердом состоянии вещества соответственно. В уравнении (4) принято, что вакансии атома в твердом теле занимает такой же объем, как и в жидкой фазе, что, естественно, является аппроксимацией. Однако эта аппроксимация не приводит к большой ошибке при расчете $\Delta S_{\text{pos}}(\infty)$ [8].

Электронная составляющая энтропии плавления отражает изменение электронной подсистемы при плавлении. При плавлении веществ по типу металл-металл электронная подсистема не меняется, поэтому $\Delta S_{\text{el}}(\infty) \approx 0$ [8,14] и из соотношения (3) следует, что

$$\Delta S_{\text{vib}}(\infty) = \Delta S_m(\infty) - \Delta S_{\text{pos}}(\infty). \quad (7)$$

Таким образом, для определения зависимости температуры плавления наночастиц от давления и их характерного размера по формуле (1), необходимо знать зависимость от давления параметров $T_m(\infty)$ и $\Delta S_{\text{vib}}(\infty)$. В свою очередь, чтобы получить зависимость $\Delta S_{\text{vib}}(\infty)$ от давления, надо иметь такую зависимость в явном виде для параметров $\Delta S_m(\infty)$, $\Delta V_m(\infty)$ и $\Delta V_s(\infty)$. Для алюминия зависимость $T_m(\infty)$ от давления p доступна в литературе [8,9,15]. Из этой зависимости с помощью соотношения Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m(\infty)}{\Delta V_m(\infty)}. \quad (8)$$

определялась величина отношения $\Delta S_m(\infty)/\Delta V_m(\infty)$. Расчет $\Delta V_m(\infty)$ проводился по формуле (6) и доступной в литературе зависимости от температуры плавления плотности алюминия $\rho_{\text{liq}}(\infty)$ и $\rho_s(\infty)$ [8,9] в жидком и твердом состоянии, соответственно. Затем по формулам (8) и (7) получали зависимости $\Delta S_m(\infty)$ и $\Delta S_{\text{vib}}(\infty)$ от давления. Для расчета энтальпии плавления использовали соотношение

$$\Delta H_m = T_m \Delta S_m. \quad (9)$$

3. Результаты расчетов

В работе [8] в графическом виде представлена зависимость $T_m(\infty) = T_m(\infty, p)$ и фазовая диаграмма алюминия в координатах давление-плотность. На фазовой диаграмме выделена область плавления, которая ограничена двумя кривыми, выражающими зависимость $\rho_{\text{liq}}(\infty)$ и $\rho_s(\infty)$ от давления со стороны алюминия в жидком и твердом состоянии, соответственно [8,9]. Это позволяет (с использованием известной зависимости $T_m(\infty) = T_m(\infty, p)$) определить зависимость $V_s(\infty)$ и $V_{\text{liq}}(\infty)$ как от давления, так и от температуры плавления. Теоретические кривые $T_m(\infty) = T_m(\infty, p)$, $V_s(\infty) = V_s(\infty, p)$ и $V_{\text{liq}}(\infty) = V_{\text{liq}}(\infty, p)$ из работы [8] были оцифрованы с помощью компьютерной программы для оцифровки графиков „Мультискан“. Программа выдает результат оцифровки в виде пар точек (например, $T_m(\infty)$ и p). Затем по этим парам точек методом наименьших квадратов подбирался многочлен, представляющий эту зависимость уже в аналитическом виде. Полученные таким способом аппроксимационные кривые полностью совпали с теоретическими (с точностью до ширины линий на графиках) и были использованы в расчетах. При проведении расчетов оцифрованная теоретическая зависимость $T_m(\infty) = T_m(\infty, p)$ аппроксимировалась кубическим полиномом по методу наименьших квадратов. Затем аналитически бралась производная полученного полинома по p .

Расчет по формуле (9) показал, что в диапазоне давлений 10^{-4} –40 GPa энтальпия плавления прямо пропорциональна величине давления (см. рис. 1). При давлении около 85 GPa находится максимум зависимости $\Delta H_m(\infty)$

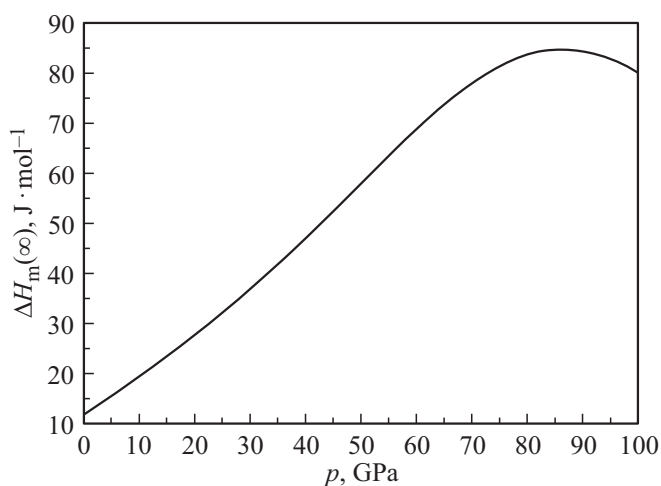


Рис. 1. Зависимость энтальпии плавления $\Delta H_m(\infty)$ от давления p .

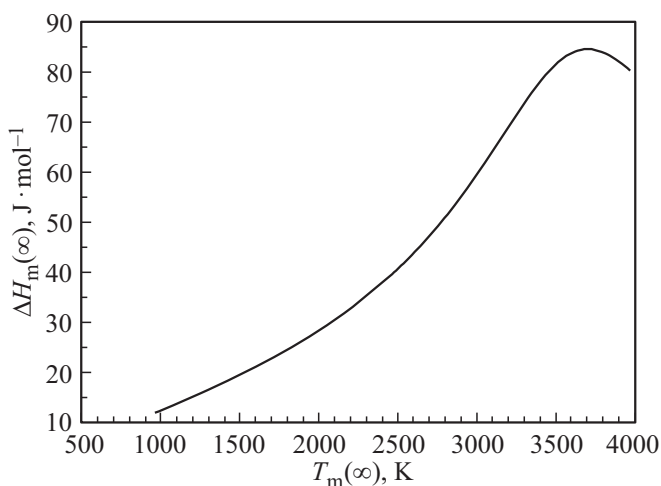


Рис. 2. Зависимость энтальпии плавления $\Delta H_m(\infty)$ от температуры плавления $T_m(\infty)$.

от p . Поскольку температура плавления монотонно увеличивается с увеличением давления, то получена аналогичная зависимость $\Delta H_m(\infty)$ от $T_m(\infty)$ (см. рис. 2). Здесь максимум энтальпии плавления находится при $T_m(\infty) = 3600$ К.

До $T_m(\infty) \approx 2000$ К хорошо выполняется аналог правила Трутона, в соответствии с которым энтальпия плавления прямо пропорциональна температуре плавления [16]:

$$\Delta H_m(\infty) = \Delta H_{m0}(\infty) \frac{T_m}{T_{m0}}. \quad (10)$$

Здесь $\Delta H_{m0}(\infty)$ энтальпия плавления при температуре плавления $T_{m0}(\infty)$. Монотонная зависимость температуры плавления от давления также приводит к наличию максимума зависимости $\Delta S_{\text{vib}}(\infty)$ от p (рис. 3).

Наличие максимума на зависимостях $\Delta H_m(\infty)$ и $\Delta S_{\text{vib}}(\infty)$ от давления (рис. 1 и 3) может быть обу-

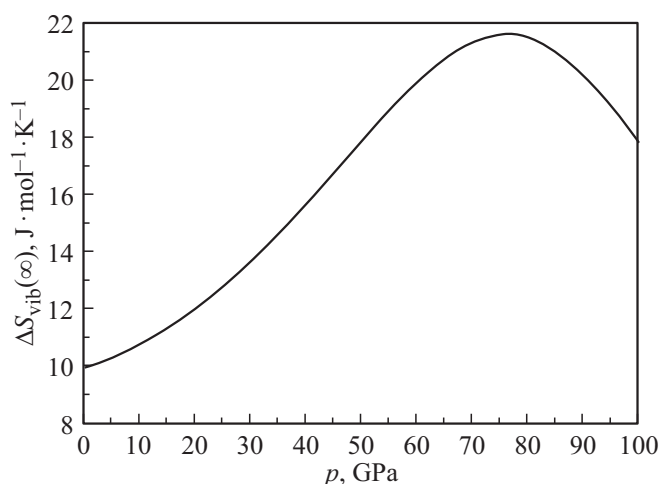


Рис. 3. Зависимость колебательной составляющей энтропии плавления $\Delta S_{\text{vib}}(\infty)$ от давления p .

словлена значительными структурными перестройками в жидкой фазе алюминия при высоких давлениях [15].

Расчеты температуры плавления были проведены для нанообъектов простой формы: сферических (кубических) наночастиц, нановолокон (нанопроволок) и тонких пленок, имеющих характерный размер в интервале $4\text{--}10^3\text{ nm}$ и находящихся под действием гидростатического давления в интервале $10^{-4}\text{--}100\text{ GPa}$ (см. рис. 4–6). Как следует из полученных результатов, при характерном размере нанообъектов $1\text{ }\mu\text{m}$ их температура плавления не зависит от морфологии и практически совпадает с температурой плавления массивных образцов алюминия. Зависимость температуры плавления от характерного размера рассматриваемых нанообъектов уменьшается в ряду сферические (кубические) наночастицы–нановолокна (нанопроволоки)–тонкие пленки. Наличие максимума в зависимости колебательной составляющей энтропии плавления от давления при $p \approx 77\text{ GPa}$ (см. рис. 3) приводит при этом давлении к наиболее сильной зависимости температуры плавления нанообъектов от их характерного размера. Так наименьшее отношение $\eta = T_{\text{m1}}/T_{\text{m2}}$ (здесь T_{m1} и T_{m2} — температура плавления при $D = 4\text{ nm}$ и $1\text{ }\mu\text{m}$ соответственно) имеет место при давлении $\sim 70\text{ GPa}$ (таблица).

Зависимость $\eta = T_{\text{m1}}/T_{\text{m2}}$ от давления p

	$p, \text{ GPa}$	5	20	40	70	100
η	Наночастицы	0.46	0.46	0.42	0.39	0.51
	Нановолокна	0.67	0.67	0.64	0.60	0.69
	Тонкие пленки	0.85	0.85	0.83	0.81	0.86

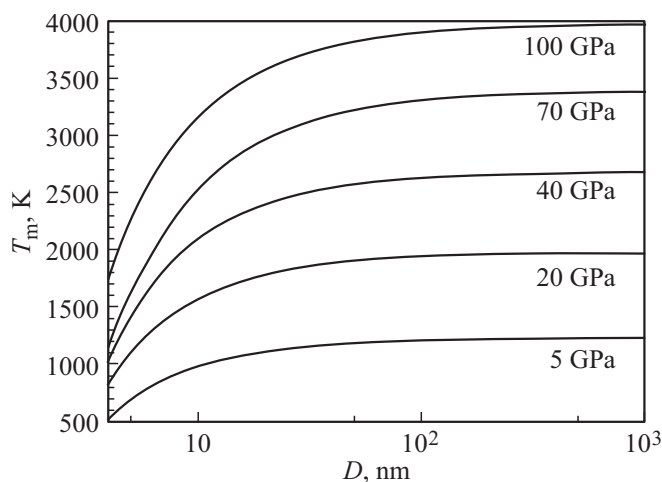


Рис. 4. Зависимость температуры плавления от характерного размера D сферических (D — диаметр) и кубических (D — длина ребра куба) наночастиц алюминия при давлении $10^{-4}\text{--}100\text{ GPa}$.

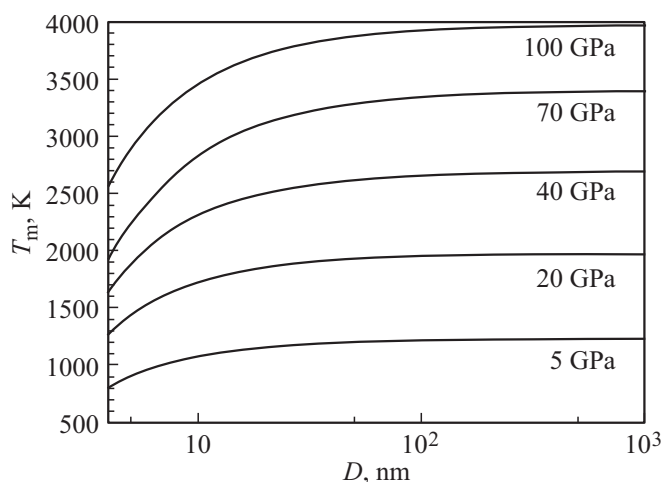


Рис. 5. Зависимость температуры плавления от диаметра нановолокон алюминия D при давлении $10^{-4}\text{--}100\text{ GPa}$.

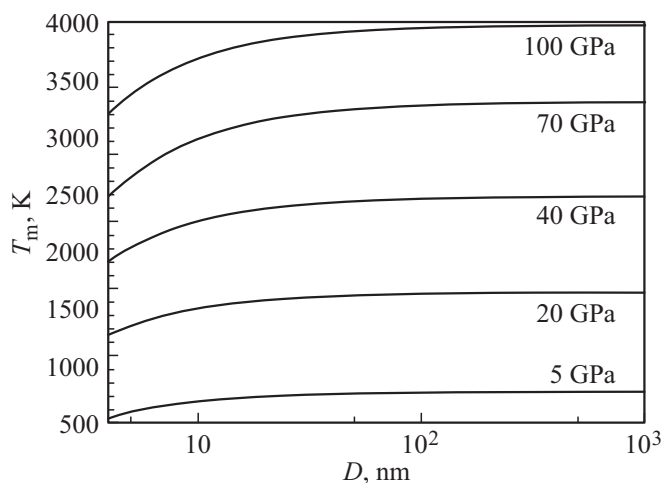


Рис. 6. Зависимость температуры плавления от толщины тонких пленок алюминия D при давлении $10^{-4}\text{--}100\text{ GPa}$.

4. Заключение

Максимальная температура и давление взрыва в композициях на основе октогена (HMX), содержащих 15 % Al (по массе), составляют около 3700 K и 30 GPa соответственно [5]. При этих условиях макроскопический алюминий и состоящие из алюминия нанообъекты находятся в жидком состоянии (см. рис. 4–6). Таким образом, взаимодействие продуктов детонации происходит с алюминием, находящемся в жидкой фазе. Температура плавления зависит от морфологии нанообъектов и приложенного гидростатического давления. Наиболее тугоплавкими из исследованных нанообъектов алюминия являются тонкие пленки. В общем случае температура плавления увеличивается в ряду сферические (кубические) наночастицы–нановолокна (нанопроволоки)–тонкие пленки. Температура плавления ($p = 100$ GPa) понижается на 100 K по отношению к температуре плавления массивного образца алюминия при $D = 61$, 41 и 21 nm у сферических наночастиц, нанопроволок и тонких пленок соответственно. При давлении 70 GPa аналогичный показатель составляет 70, 48 и 24 nm соответственно. Таким образом, впервые получены зависимости температуры плавления нанообъектов алюминия, находящихся под действием гидростатического давления в интервале 10^{-4} –100 GPa. Проведенное исследование температуры плавления нанообъектов алюминия (сферических и кубических наночастиц, нановолокон (нанопроволок) и тонких пленок) от характерного размера (4 – 10^3 nm) и давления (10^{-4} –100 GPa) позволит более адекватно учитывать физико-химические условия взаимодействия нанообъектов алюминия с окружающей средой при разработке новых видов ракетного топлива и взрывчатых веществ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д.С. Сандарам, В. Янг, В.Е. Зарко. Физика горения и взрыва. **51**, 2, 37 (2015).
- [2] F. Wang, Z. Wu, X. Shangguan, Y. Sun, J. Feng, Z. Li, L. Chen, S. Zuo, R. Zhuo, P. Yan. Sci. Rep. **7**, 5228 (2017).
- [3] М.Н. Махов. Горение и взрыв. **12**, 1, 122 (2019).
- [4] М.Н. Махов. XXI Харитоновские чтения, **2**, 23 (2019).
- [5] М.Ф. Гоголя, М.Н. Махов, М.А. Бражникова, А.Ю. Долгобородов, В.И. Архипов, А.Н. Жигач, И.О. Лейпунский, М.Л. Кусков. Физика горения и взрыва. **44**, 2, 85 (2008).
- [6] M. Flannery, T.G. Desai, T. Matsoukas, S. Lotfizadeh, M.A. Oehlschlaeger. J. Nanomater. **2015**, 1, 682153 (2015).
- [7] D.S. Sundaram, P. Puri, V. Yang. Comb. Flame **169**, 94 (2016).
- [8] I.V. Lomonosov. Laser Part. Beams. **25**, 567 (2007).
- [9] V.E. Fortov, I.V. Lomonosov. Shock Waves. **20**, 53 (2010).
- [10] Q. Jiang, M. Wen. Thermodynamics of materials. Higher Education Press, Beijing and Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011). 298 p.

- [11] А.В. Федоров, А.В. Шульгин. Физика горения и взрыва. **47**, 2, 23 (2011).
- [12] А.И. Ботячкова, С.А. Губин, Г.Г. Карпинский, А.В. Любимов. Ядерная физика и инжиниринг. **4**, 5, 426 (2013).
- [13] Физическое металловедение / Под ред. Кана Р.У., Хаззена П. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов. Металлургия, М. (1987). 640 с.
- [14] А.П. Регель, В.М. Глазов. Физика и техника полупроводников. **29**, 5, 780 (1995).
- [15] Y. Qin, X. Zhang, W. Li, C. Li. J. Chem. Phys. **162**, 014501 (2025).
- [16] В.Н. Жарков, В.А. Калинин. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. Наука, М. (1968). 311 с.

Редактор Т.Н. Василевская