

文章编号:1006-9941(2019)12-1050-06

微米锆粉的热氧化过程研究

刘庆¹,陈林泉¹,周禹男²,苑继飞²,王健儒¹,刘建忠²

(1. 西安航天动力技术研究所, 陕西 西安 710025; 2. 浙江大学能源工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 为探究微米锆粉的热氧化过程,进行锆粉氧化反应动力学分析,通过激光粒度分析、扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)等方法对所研究锆粉颗粒的粒径分布、微观形貌、元素含量以及物相特征进行了研究。通过热重分析法(TG)和差示扫描量热法(DSC)开展了不同升温速率的氧化过程研究,得到不同升温速率下锆粉氧化的DSC-TG曲线,进一步分析得到锆粉热氧化的动力学参数以及反应模型。结果表明,锆粉样品的粒径主要分布在15~46 μm,颗粒形状不规则,且主要包含Zr元素,锆粉颗粒主要物相为金属Zr;锆粉氧化过程可以分为初始氧化、加速氧化、剧烈氧化和反应平衡四个阶段;锆粉的非等温氧化过程符合随机成核和随后生长模型函数,其积分表达式为 $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{5}{2}}$ 。因此微米锆粉热氧化反应动力学的活化能 E_a 为175.83 kJ·mol⁻¹,指前因子 $A=1.91 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$,反应速率常数 $k=1.91 \times 10^8 \exp(-2.1 \times 10^4/T)$ 。

关键词: 微米锆粉;热氧化过程;热重分析;反应动力学;活化能

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2019031

1 引言

锆是一种具有重要用途的新型材料,有较好的机械性能,耐水及水蒸气的腐蚀。锆热中子吸收截面低,其合金是目前在反应堆工程中最广泛采用的结构材料之一。锆及其合金作为反应堆结构材料和燃烧元件包壳材料时,通常处于氧化性介质中工作。因此,锆在中高温下的氧化一直引人注目^[1-2]。细微锆粉在空气中易自燃,着火温度为80~285 °C^[3]。国外学者 Gulbransen 等^[4]利用真空天平开展了纯度为96%,厚度为0.127 mm的锆片在O₂、N₂和H₂中的反应动力学研究,根据气体-金属反应的过渡态理论计算出锆氧化的活化能为76.44 kJ·mol⁻¹,活化焓为-107.52 J·mol⁻¹·K⁻¹。Cubicciotti 等^[5]研究了600~920 °C内纯度96%,厚度0.14 mm锆片的氧化过程,发现Zr氧化的活化能为134.4 kJ·mol⁻¹。Belle 等^[6]对高温条件下纯度99.99%,直径7 mm锆丝的氧化进行

了研究,发现Zr的氧化符合立方曲线规律,计算出的化学反应常数 $k = 3.9 \times 10^6 e^{-198.24/RT}$,即活化能为198.24 kJ·mol⁻¹。除此之外,许多国内外的学者对不同压力范围,不同温度段下Zr的氧化都进行了研究^[7-10]。

虽然前人对锆的氧化过程已经开展了许多的研究,但却没有人涉及微米锆粉氧化过程的研究。因此,本研究利用激光粒度分析仪,扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)等表征锆粉样品的粒度分布,微观形貌以及物相特征。采用热重分析法(TG)和差示扫描量热法(DSC)研究微米锆粉在不同升温速率下的热氧化过程,并通过Kissinger法、Flynn-Wall-Ozawa法和Satava-Sestak法计算锆粉热氧化反应的动力学参数,为锆粉在含能材料中的应用提供理论和实验依据。

2 实验部分

2.1 实验样品

锆粉颗粒,直径30 μm,纯度99%,可能存在的杂质元素有Hf、Na、Mg和Al等。

收稿日期:2019-01-31;修回日期:2019-03-07

网络出版日期:2019-06-05

作者简介:刘庆(1994-),男,硕士研究生,主要从事含锆推进剂研究。e-mail:liuqing_htsy41@163.com

引用本文:刘庆,陈林泉,周禹男,等.微米锆粉的热氧化过程研究[J].含能材料,2019,27(12):1050-1055.

LIU Qing, CHEN Lin-quan, ZHOU Yu-nan, et al. Thermal Oxidation Process of Micron Zirconium Powder[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(12):1050-1055.

2.2 实验仪器及步骤

利用丹东百特仪器有限公司的BT-9300ST激光粒度分析仪进行样品的粒度分析;通过日立公司生产的Hitachi SU-70热场发射扫描电子显微镜对锆粉样品的微观形貌以及元素含量进行分析;采用荷兰帕纳科公司X'Pert PRO型号的X射线衍射仪分析样品的物相特征。利用美国TA公司的SDT-600,通过热重分析法(TG)和差示扫描量热法(DSC)对锆粉样品不同升温速率下的热氧化过程进行分析。实验中将10 mg左右的锆粉样品放入 Al_2O_3 坩埚中,在常压空气条件下从室温加热至1400 K左右,然后在氮气气氛中冷却至室温。实验中进行多次重复实验以保证实验的准确性。实验条件为:空气流量为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率分别为5,10,20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 锆粉的理化特性

微米锆粉粒度分析结果见图1。由图1可知,其粒径主要分布在15~46 μm , 25 μm 左右较为集中,尺寸5 μm 以下的约占3%,50 μm 以上的约占4%。其平均体积径 $D(4,3)$ 和中位径 D_{50} 分别为24.38 μm 和22.06 μm 。

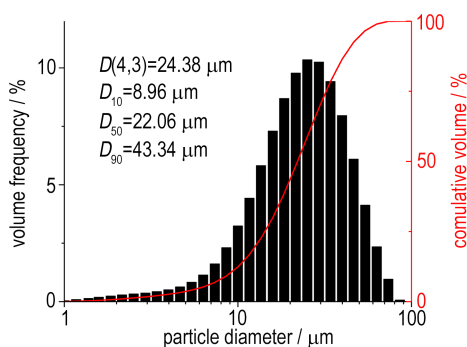


图1 锆粉样品粒径分布

Fig.1 Particle size distribution of zirconium powders

锆粉样品在SEM下的微观形貌见图2,能谱分析(EDS)结果见图3,能谱仪检测出来的元素及其质量含量见表1。

由图2可知,锆粉颗粒形状不规则,呈现出片状,块状,梭状和长条状等不规则形状。由图3和表1可知,样品中主要包含Zr元素和O元素,两者的质量比分别为83.87%和9.77%。除此之外,还有微量的Hf、Cu、Zn等元素。

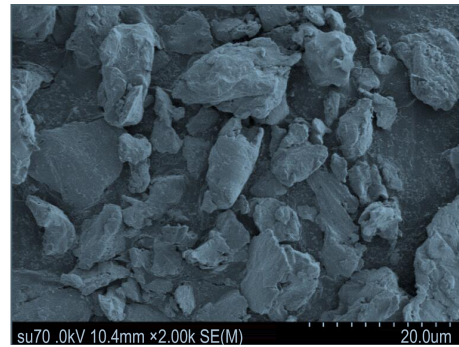


图2 锆粉SEM照片

Fig.2 SEM image of zirconium powders.

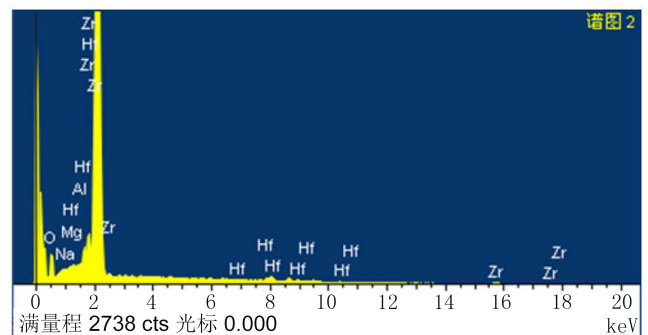
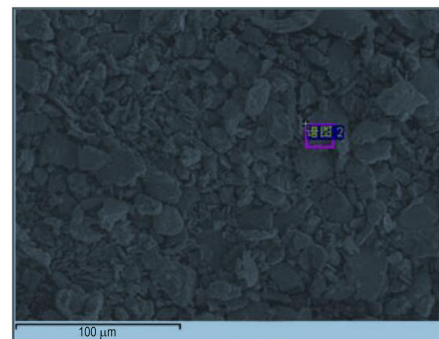


图3 锆粉样品EDS分析结果

Fig.3 EDS analysis results of zirconium powders

表1 能谱仪检测出的元素及其质量含量

Table 1 Elements detected by the spectrometer and their mass content %

element	mass content	%
Zr	83.87	
O	9.77	
Cu	2.33	
Zn	1.87	
Hf	2.16	

锆粉样品的X射线衍射峰分布见图4。由图4可知,样品X射线衍射谱峰,各衍射峰位置的直线为金属Zr的标准PDF谱峰,两者的匹配率非常高,几乎完全重合,由此可以推断样品中的主要物相是金属Zr。

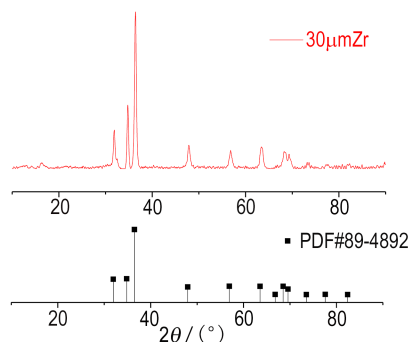


图4 锆粉样品X射线衍射谱

Fig.4 X-ray diffraction spectrum of zirconium powders

3.2 微米锆粉的热氧化过程

在金属热氧化过程中可以用三个特征温度 T_0 、 $T_{initial}$ 和 T_p 来描述金属的氧化过程。 T_0 是指TG曲线离开基线时的温度,即样品开始质量增加时的温度。 T_p 为DSC曲线的峰值对应温度。 $T_{initial}$ 为热天平点火温度,也是金属反应的起始温度。以DSC曲线前缘斜率最大点的切线与外延基线交点的温度作为 $T_{initial}$ 的值^[11]。对锆粉样品进行了升温速率分别为 $5, 10, 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的TG-DSC分析,通过对TG曲线求导,得到了DTG曲线。锆粉样品在不同升温速率下的三个特征温度(图5中虚线对应的温度值分别为三个特征温度值)及TG-DSC-DTG曲线见图5。

以 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的TG-DSC-DTG图(图5b)为例对Zr氧化过程进行分析。锆粉的氧化过程可以分为四个阶段:stage I、stage II、stage III和stage IV。stage I阶段为初始氧化阶段,温度低于 526.72 K 。这一阶段样品质量开始增加,即锆粉样品开始氧化。stage II为锆粉加速氧化阶段,温度为 $526.72\sim 670.79 \text{ K}$ 。这一阶段内,样品质量增加明显,放热明显。stage III为锆粉剧烈氧化阶段,这一阶段,TG曲线迅速爬升,对应的DSC曲线出现明显的放热峰(温度为 862.63 K),DTG曲线也几乎在DSC放热峰同一位置出现峰值,这些都表明在温度 862.63 K 左右锆粉发生剧烈氧化。stage IV阶段TG曲线和DTG曲线均趋于平缓,表明样品重量基本不发生变化,氧化反应过程结束。DSC曲线出现下降趋势,这可能与

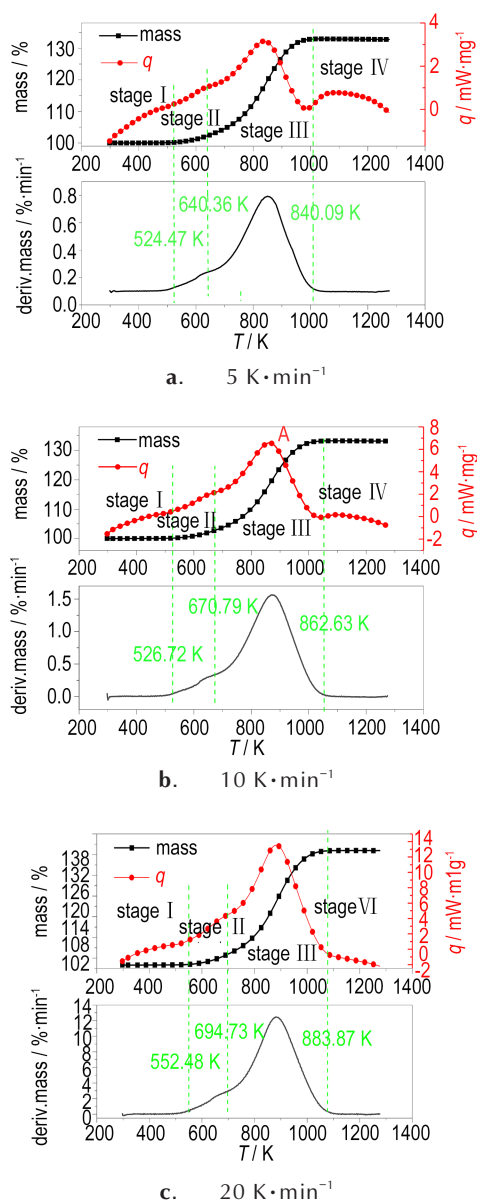


图5 锆粉样品在不同升温速率下的TG-DSC-DTG曲线

Fig.5 TG-DSC-DTG curves of zirconium powders under $5, 10, 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

ZrO_2 晶体结构的改变有关,因为 ZrO_2 在 1123 K ($850 \text{ }^\circ\text{C}$)左右会发生立方晶向单斜晶的转变^[9]。样品的最终重量为 133.16% ,若样品为 100% 的纯Zr,最终重量理论计算值为 135.16% (假定样品中无水分),这一结果也说明了部分Zr已经在空气中被氧化成 ZrO_2 或者样品中存在杂质。

比较图5中不同升温速率下的DSC曲线可知, $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下起始热流率最大, $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下最小; $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下热流率峰值最大, $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下热流率

率最大, $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 最小。造成这一现象的原因在于升温速率的提高使得样品温度梯度增大, 而温度梯度的增大会造成热流的增大。由此可知, 升温速率越大, 反应过程中的热流越大。

3.3 微米锆粉热氧化反应动力学

目前求解非等温热重实验参数的方法主要包括两大类: 无模函数法和有模函数法。无模函数法是指不涉及反应机理的方法, 主要包括 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 公式法等^[12]。有模函数法是指涉及反应机理的方法, 其中 Satava-Sestak 方程是最常用的一种方法^[12-13]。

3.3.1 Kissinger 法

Kissinger 法^[12]是一种微分方法, 基于不同升温速率和 DSC 曲线的峰温建立 $\ln \frac{\beta_i}{T_i^2}$ 和 $\frac{1}{T_i}$ 的线性关系, 通

过拟合线性关系求解动力学参数 E_k 和 A_k :

$$\ln \frac{\beta_i}{T_i^2} = \ln \frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{RT_i} \quad i=1, 2, 3 \quad (1)$$

式中, β_i 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; T_i 为 DSC 曲线中峰值点对应的温度, K ; E_k 为反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A_k 为指前因子, s^{-1} ; R 为通用气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

根据图 5 中不同升温速率及其 DSC 曲线峰温求得活化能 $E_k=181.407 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A_k=4.84 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 。

3.3.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

Flynn-Wall-Ozawa 法^[12]是通过建立 $\lg \beta_i$ 和 $\frac{1}{T_i}$ 的线性关系来求解动力学参数, 方程数学表达式为^[14]:

$$\lg \beta_i = \lg \left[\frac{A E_a}{R G(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_i} \quad (2)$$

式中, $G(\alpha)$ 为化学反应动力学机理函数; α 为反应物质的转化率。在不同升温速率 DSC 曲线中取 α 取 0.2~0.9 所对应的温度, 再利用最小二乘法计算每一个 α 所对应的活化能值 E_a , 最后取其平均值, 计算结果见表 2。因此由 Ozawa 方程计算出的活化能 E_a 为 $181.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3.3.3 Sateva-Sestak 法

Sateva-Sestak 法是建立 $\lg G(\alpha)$ 和 $\frac{1}{T_i}$ 之间的线性关系来求解动力学参数。因此需要在 45 种常用的动力学反应函数中进行筛选合适的 $G(\alpha)$ ^[12]。Sateva-Sestak 方程表达式为:

$$\lg G(\alpha) = \lg \left[\frac{A_s E_s}{R \beta_i} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT_i} \quad (3)$$

由于反应机理不同, 存在 45 种反应机理函数^[12]。因此, 需要将 α 代入不同的 $G(\alpha)$ 函数, 求出 $G(\alpha)$ 的值。基于某一个反应机理函数 $G(\alpha)$ 求得不同升温速率下的活化能 E_s 和 A_s 。再根据以下四个条件来确定最可几反应机理函数。(1) $0 < E_s < 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) $\left| \frac{E_a - E_s}{E_a} \right| \leq 0.1$; (3) $\left| \frac{\lg A_s - \lg A_k}{\lg A_k} \right| \leq 0.2$; (4) 所得 E_s 的值尽量与 Ozawa 法所得结果 E_a 一致。计算发现, J-M-A 方程和幂函数法则在 n 分别取 $\frac{2}{5}$ 和 $\frac{2}{9}$ 时满足以上四个条件, 且最小二乘法拟合的线性相关系数最大, 对比计算结果如表 3。

表 2 用 Ozawa 法计算的活化能

Table 2 Activation energy calculated by Ozawa method

α	T_i / K			$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$\beta=5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	
0.2	737.20	752.24	773.89	169.04
0.3	776.27	798.05	816.66	171.41
0.4	804.88	826.53	847.06	177.00
0.5	827.93	850.91	870.76	183.90
0.6	849.55	872.56	892.85	191.51
0.7	869.73	894.03	915.2	191.30
0.8	892.85	918.37	941.386	189.42
0.9	921.48	950.08	975.80	181.03
average				181.83

表 3 不同模型函数 $G(\alpha)$ 的计算结果

Table 3 Results derived from different model functions $G(\alpha)$

β $/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$[-\ln(1-\alpha)]^n, n = \frac{2}{5}$			$\alpha^n, n = \frac{2}{9}$		
	E_s $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A_s $/\text{s}^{-1}$	R^2	E_s $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A_s $/\text{s}^{-1}$	R^2
5	168.51	6.92E7	0.99584	184.71	3.31E7	0.96973
10	181.51	3.98E8	0.99704	180.73	2.04E7	0.98706
20	177.48	2.45E8	0.99829	187.70	5.89E7	0.98181
average	175.83	1.91E8		184.38	5.37E7	

由表 3 中可知, $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{5}{2}}$ 更符合锆粉热氧化过程反应机理, 因此将 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{5}{2}}$ 作为锆粉氧化反应的最可几机理函数。锆粉的非等温氧化过程符合随机成核和随后生长模型函数, 其微分

表达式为 $f(\alpha) = \frac{2}{5} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-\frac{3}{2}}$ 。因此微米级锆粉热氧化反应动力学的活化能 $E_a = 175.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 1.91 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 反应速率常数 $k = 1.91 \times 10^8 \exp(-2.1 \times 10^4/T)$ 。

Gulbransen 等^[4]计算的活化能为 $76.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Cubicciotti 等^[5]计算的活化能为 $134.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Belle 等^[6]计算的活化能为 $198.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本文计算的活化能为 $175.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 Cubicciotti^[5]计算值大, 比 Belle^[6]计算值小, 这些误差可能是材料或者不同计算方法所引起的, 但综合来看, 这一计算值处于一个较为合理的范围内。

4 结论

(1) 微米锆粉样品的粒径主要分布在 $15 \sim 46 \mu\text{m}$; 锆粉颗粒形状不规则, 有片状, 块状, 梭状等各种形状, EDS 结果显示样品中主要包含 Zr 元素, 还有微量的 O, Hf, Cu 和 Zn 等元素; XRD 结果表明, 锆粉颗粒主要物相为金属 Zr, 其余物相存在的可能性较低。

(2) 根据 TG-DSC-DTG 曲线可以将微米锆粉氧化过程可以分为初始氧化、加速氧化、剧烈氧化和反应平衡四个阶段; 氧化过程中升温速率越大, 反应过程中的热流越大。

(3) 不同升温速率下微米锆粉氧化过程的热重分析表明, 微米锆粉的非等温氧化过程符合随机成核和随后生长模型函数, 其积分表达式为 $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{5}{2}}$ 。计算得到微米锆粉热氧化反应动力学的活化能 $E_a = 175.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 1.91 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 反应速率常数 $k = 1.91 \times 10^8 \exp(-2.1 \times 10^4/T)$ 。

参考文献:

- [1] 陈伟东, 王建伟, 王力军, 等. 氯化锆在 $350 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 纯氧中的氧化行为[J]. 稀有金属, 2008, 32(1): 59-62.
CHEN Wei-dong, WANG Jian-wei, WANG Li-jun, et al. Oxidation behavior of zirconium hydride in pure oxygen at $350 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2008, 32(1): 59-62.
- [2] 周琪, 孙金华, 王秋红, 等. 纯锆粉及包覆 Fe_3O_4 锆粉的燃烧特性[J]. 燃烧科学与技术, 2012, 18(6): 533-538.
ZHOU Qi, SUN Jin-hua, WANG Qiu-hong, et al. Flame propagation characteristic of zirconium particle and zirconium particle coated with Fe_3O_4 [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2012, 18(6): 533-538.
- [3] 胥会祥, 李兴文, 赵凤起, 等. 纳米金属粉在火炸药中的应用[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232-239.
XU Hui-xiang, LI Xing-wen, ZHAO Feng-qi, et al. Review on application of nano-metal powders in explosive and propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 232-239.
- [4] Gulbransen E A, Andrew K F. Kinetics of the reactions of zirconium with O_2 , N_2 and H_2 [J]. *JOM*, 1949, 1(8): 515-525.
- [5] Cubicciotti D. The melting point-composition diagram of the zirconium-oxygen system [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951(73): 2032-2035.
- [6] Belle J, Mallett M W. Kinetics of the high temperature oxidation of zirconium [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1954, 101(7): 339-342.
- [7] Cubicciotti D. The oxidation of zirconium at high temperatures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1950(72): 4138-4141.
- [8] Hussey R J, Smeltzer W W. The oxidation kinetics of zirconium in the temperature range $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1964, 111(5): 564-568.
- [9] 陈鹤鸣, 马春来. 纯锆在 $400 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 纯氧中的氧化[J]. 核科学与工程, 1982, 2(1): 72-80.
CHEN He-ming, MA Chun-lai. Oxidation of the pure zirconium in pure oxygen in temperature range $400 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 1982, 2(1): 72-80.
- [10] 周邦新, 蒋有荣. 锆-2 合金在 $500 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中氧化过程的研究[J]. 核动力工程, 1990, 11(3): 41-47.
ZHOU Bang-xin, JIANG You-rong. Oxidation of zircaloy-2 in air from 500 to $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Nuclear Power Engineering*, 1990, 11(3): 41-47.
- [11] 王架皓. 铝颗粒静态热氧化特性和动态燃烧团聚现象的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
WANG Jia-hao. The characteristics of thermal oxidation and dynamic combustion agglomeration of aluminum particles [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [12] 胡荣祖. 热分析动力学 第2版[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 50-65.
- [13] 孙亚伦, 刘璐, 任慧, 等. 锆粉对高氯酸钾热分解反应的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(5): 396-402.
SUN Ya-lun, LIU Lu, REN Hui, et al. Effect of Zirconium powder on thermal decomposition of KClO_4 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 396-402.
- [14] 刘浩然. 典型生物质热解动力学行为及 SCE 算法优化研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
LIU Haoran. Investigation on the kinetic behavior and optimization of SCE algorithm for typical biomass [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.

Thermal Oxidation Process of Micron Zirconium Powder

LIU Qing¹, CHEN Lin-quan¹, ZHOU Yu-nan², YUAN Ji-fei², WANG Jian-ru¹, LIU Jian-zhong²

(1. Xi'an Aerospace Solid Propulsion Technology Institute, Xi'an 710025, China; 2. College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to investigate the process and kinetics for the thermal oxidation of micron zirconium powders, the particle size distribution, micromorphology, elemental content and phase characteristics of the zirconium powders were studied by laser particle size analysis, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The oxidation process at different heating rates was studied by thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC). The kinetic parameters and reaction model were obtained. The particle size of zirconium powders was in the range of 15–46 μm , with irregular particles. The main phase of zirconium powder particles was metallic Zr. The oxidation process of zirconium powder can be divided into the four stages including initial oxidation, accelerated oxidation, vigorous oxidation and reaction equilibrium. The non-isothermal oxidation process followed the random nucleation and subsequent growth model function with the integral expression $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{5}{2}}$. Further, the activation energy E_a and pre-exponential factor A for the thermal oxidation reaction was $175.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $1.91 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, respectively. The reaction rate constant $k = 1.91 \times 10^8 \exp(-2.1 \times 10^4/T)$.

Key words: micron zirconium powders; thermal oxidation process; thermogravimetric analysis; reaction kinetics; activation energy

CLC number: TJ55;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019031

(责编:张 琪)