Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

На правах рукописи

Булатников Дмитрий Александрович

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКИ «АЛЮМИНИЙ-АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ-ГРАФИТ»: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Научный руководитель:	**Малкин Александр Игоревич**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Лаборатории физико-химической механики и механохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Официальные оппоненты:	**Скворцова Зоя Николаевна**, доктор химических наук, профессор кафедры коллоидной химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
	Ганигин Сергей Юрьевич, доктор технических наук, профессор кафедры технологии твердых химических веществ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Самарского государственного технического университета
Ведущая организация:	Федеральное государственное унитарное предприятие Центральный научно-исследовательский институт химии и механики

Защита состоится «__» _____ 2026 года в __:__ на заседании Диссертационного совета 24.1.141.01 по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4

С диссертацией можно ознакомиться на сайте http://www.phyche.ac.ru/ и в научной библиотеке ИФХЭ РАН по адресу г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4

Просим электронные варианты отзывов направлять по адресу: npplatonova@yandex.ru

Автореферат разослан «____» _____ 2026 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук — Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Порошкообразный алюминий широко применяется в качестве компонента многочисленных энергетических материалов – смесевых взрывчатых веществ, твердых ракетных топлив, гидрореагирующих и пиротехнических составов. Это обусловлено высокой теплотой сгорания в окислительных средах, доступностью и относительно низкой стоимостью порошков алюминия. Однако эффективность применения алюминия в составе различных энергетических композиций существенно зависит от характеристик его реакционной способности.

Хорошо известно, что скорость высокотемпературного окисления и сгорания алюминия определяется состоянием защитных оксидных пленок на поверхности частиц – диффузионных барьеров, препятствующих окислению. Для повышения реакционной способности необходимо снижение защитных свойств оксидных пленок, образующихся в процессе окисления.

Значительный вклад в развитие методов повышения реакционной способности алюминия внесли работы признанных отечественных и зарубежных ученых. Так, исследования В.Г. Шевченко и А.Н. Стрелецкого посвящены фундаментальным аспектам окисления металлических порошков, позволившим детально описать роль оксидных пленок и кинетические ограничения процесса высокотемпературного окисления. Работы Д.А. Ягодникова и П.Ф. Похила сосредоточены на исследовании алюминия в составе энергетических композиций и особенностях его высокотемпературного окисления в различных средах. Вклад В.И. Кононенко связан с разработкой подходов к модификации алюминия для повышения его реакционной способности. Существенный прогресс в понимании механизмов окисления нанодисперсных и модифицированных порошков алюминия достигнут благодаря исследованиям E. Dreizin и M. Schoenitz, в которых детально проанализированы стадии высокотемпературного окисления частиц алюминия, а также влияние морфологии и покрытий на его реакционную способность.

На базе этих фундаментальных результатов был предложен ряд методов повышения реакционной способности алюминия: использование нанодисперсных порошков и порошков с чешуйчатой морфологией, применение сплавов алюминия с активными металлами, легирование алюминия редкоземельными и щелочноземельными металлами, нанесение на частицы алюминия покрытий, замещающих оксидную пленку, синтез композиционных порошков с высокодисперсными оксидными частицами. Однако ни один из этих подходов не привел к созданию эффективных и экономичных алюминийсодержащих наполнителей, обладающих достаточно высоким уровнем скорости предпламенного окисления и сгорания. Таким образом, повышение реакционной способности порошкообразного алюминия

остается одной из актуальных задач в области создания новых энергетических материалов.

Повышение скорости высокотемпературного окисления алюминия возможно путем интенсификации трещинообразования в оксидных пленках. Это может быть обеспечено при повышении растягивающих напряжений в пленках и снижении их прочности. Оба эффекта могут реализовываться при внедрении в объем алюминия небольшой массовой доли высокодисперсных частиц – промоторов высокотемпературного окисления, обладающих необходимыми физико-химическими свойствами. Повышение растягивающих напряжений реализуется, если химические или фазовые превращения промоторов приводят к повышению давления в алюминиевой составляющей. Снижение прочности может иметь место при изменении химического состава и структуры оксидных пленок, образующихся с участием промотора.

Синтез композиционных порошков, содержащих внедренные в алюминий частицы промотора, может быть осуществлен методом механического легирования – простым и технологически доступным подходом. При этом целесообразно использовать газообразующие промоторы, наиболее эффективные с точки зрения интенсификации трещинообразования. В качестве промоторов представляется возможным использование смеси активированного угля с графитом.

Принципиальная возможность разработки высокоэнергетичных композиционных порошков – наполнителей «алюминий-насыщенный углеводородами активированный уголь», обладающих высокой реакционной способностью, представляется физически прозрачной. Тем не менее, целенаправленные исследования в этом направлении до настоящего времени практически не проводились.

Для создания таких наполнителей необходимо проведение комплексных исследований, включающих выбор компонентного состава, установление структурно-морфологических характеристик и характеристик реакционной способности, отработку лабораторных технологий изготовления.

Цели и задачи исследования

Целью работы является выяснение возможности и установление уровня повышения реакционной способности порошкообразного алюминия за счет применения газообразующих промоторов высокотемпературного окисления – высокодисперсных частиц активированного угля, насыщенных углеводородами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) разработка методов синтеза композиционных порошков «алюминий-насыщенный углеводородами активированный уголь»;

2) установление количественных закономерностей эволюции структуры, морфологии, фазового и фракционного состава порошковых

смесей алюминия с активированным углем в процессе механической обработки в углеводородных растворах;

3) выявление количественных закономерностей эволюции структуры композиционных порошков «алюминий-насыщенный углеводородами активированный уголь» в процессе механической обработки в эмульсионных размольных средах;

4) установление количественных закономерностей высокотемпературного окисления порошков алюминия с включениями высокодисперсных частиц угля, насыщенных углеводородами, в зависимости от режима изготовления и параметров структуры;

5) разработка представлений о физико-химических механизмах повышения скорости высокотемпературного окисления алюминия за счет применения газообразующих промоторов.

Научная новизна

Предложен новый метод повышения реакционной способности алюминия в процессах высокотемпературного окисления, основанный на применении газообразующих промоторов.

Впервые разработаны методы синтеза композиционных порошков «алюминий-насыщенный углеводородами активированный уголь» путем механической обработки порошков в углеводородных растворах и эмульсионных размольных средах. Выполнены экспериментальные исследования эволюции структурно-морфологических характеристик, фазового и фракционного состава композиционных порошков в процессе синтеза.

Впервые получены экспериментальные данные по высокотемпературному окислению порошков алюминия с включениями высокодисперсных частиц насыщенного углеводородами активированного угля, свидетельствующие о многократном повышении скорости высокотемпературного окисления. Сформулированы представления о механизмах радикального повышения скорости окисления.

Теоретическая и практическая значимости работы

Теоретическая значимость работы состоит в выявлении количественных закономерностей эволюции структурно-морфологических характеристик композиционных порошков в процессе механической активации в углеводородных растворах и эмульсионных средах; установлении основных закономерностей высокотемпературного окисления композиционных порошков в зависимости от режима синтеза и параметров структуры; выяснении механизмов аномально быстрого окисления порошков алюминия, содержащих включения высокодисперсных частиц активированного угля, насыщенного углеводородами.

Практическая значимость состоит в создании базовой технологии активации алюминия, позволяющей получать композиционные порошки с высокой реакционной способностью и требуемыми структурно-морфологическими характеристиками.

Методология и методы исследования

При разработке новых способов активации алюминия использовался комплекс аналитических методов, позволяющих контролировать эволюцию структурно-морфологических свойств и кинетических характеристик композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит».

Структурно-морфологические исследования проводились методами электронной микроскопии, лазерной гранулометрии, порошковой рентгеновской дифрактометрии, высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и элементного CHNS-O анализа. Состав размольной среды после обработки определяли методом хромато-масс-спектрометрии.

Кинетика высокотемпературного окисления композиционных порошков исследовалась методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для оценки смачиваемости и определения значений дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии композиционных порошков собрана специальная экспериментальная установка. С помощью метода Уошберна были получены расчетные значения дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии композиционных порошков.

Положения, выносимые на защиту

1) Количественные закономерности эволюции структурно-морфологических характеристик композиционных порошков «алюминий-активированный уголь» в процессе механической обработки в углеводородных размольных средах.

2) Количественные закономерности эволюции структурно-морфологических характеристик композиционных порошков «алюминий-активированный уголь» в процессе механической обработки в эмульсионной размольной среде.

3) Результаты экспериментальных исследований высокотемпературного окисления композиционных порошков «алюминий-активированный уголь».

4) Представления о физико-химических механизмах высокотемпературного окисления композиционных порошков «алюминий-активированный уголь».

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность экспериментальных результатов подтверждается использованием аттестованного оборудования, апробированных методов

анализа и воспроизводимостью результатов. Достоверность расчетных результатов обосновывается применением хорошо известных и надежных методов обработки данных.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (Томск, 2022 г.), XVII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2022» (Москва, 2022 г.), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023), Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва, 2023), VI Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPCM), посвященной 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера (Казань, 2023 г.), XVIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2023» (Москва, 2023 г.), XXV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2024 г.), IV Международной конференции «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные на фундаментальные исследования» (Новосибирск, 2024 г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, в том числе 3 публикации в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 12 тезисов докладов в сборниках трудов конференций. Результаты исследования защищены 2 патентами на изобретение.

Личный вклад автора

Соискателем лично проведен анализ и систематизация литературы по теме исследования с последующей подготовкой обзора. Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы – от постановки задач, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и подготовки полученных результатов к публикации. Вся аналитическая работа, включающая приготовление образцов, подготовку и проведение экспериментальных исследований, выполнена непосредственно автором. Во всех опубликованных работах вклад автора является основным.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, приложения и списка цитируемой литературы, включающего 104 источника. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, включает 38 рисунков, 13 формул и 17 таблиц.

Связь работы с научными программами

Результаты диссертационной работы были использованы при выполнении фундаментально-поисковых работ: темы 45.2 шифр «Перфоратор» (подпрограмма №6 ФПНИ), СЧ НИР шифр «Буклет–ИФХЭ»; прикладных НИР «Силуэт–4–ИФХЭ», «Композиция–Ф–2024–ИФХЭ», «Гепард–2–ГосНИИмаш–ИФХЭ», «Вакуум–Л–ИФХЭ» и составной части оперативной ОКР «Икар–1–ИФХЭ».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, представлена научная новизна и положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлен аналитический обзор исследований в области создания композиционных энергетических материалов с применением алюминийсодержащих порошков-наполнителей. Подробно рассмотрены предлагавшиеся методы повышения реакционной способности алюминия в процессах высокотемпературного окисления. На основе анализа литературных данных сделан вывод о необходимости поиска принципиально новых методов активации алюминия.

Глава 2 содержит сведения об используемом оборудовании, материалах и методах исследования. Для изготовления образцов использовался порошок алюминия марки АСД-4 (среднеобъемный размер частиц 6,74 мкм, удельная площадь поверхности 0,34 $м^2/г$, содержание примесей менее 0,5%) и активированный уголь марки БАУ-А (размер частиц 0,6-1,5 мм, удельный объем пор 0,7 $см^3/г$, удельная площадь поглощающей поверхности и диапазон размеров пор 800-1000 $м^2/г$ и 2-50 нм соответственно). Для снижения загрязнения образцов продуктами износа мелющих тел и стенок барабанов активированный уголь подвергался предварительной графитизации в вибромельнице без шаровой загрузки. Использовался коллоидный графит марки С-1 (размер частиц около 4 мкм, зольность около 1%). Сравнительная оценка уровня насыщения углеводородами графитизированного и неграфитизированного угля показала слабое влияние графитизации при соотношении масс угля и графита больше четырех.

При проведении механической обработки порошковых смесей использовались размольные среды трех составов: химически чистый гексан, 2% раствор парафина в гексане с добавкой поверхностно-активного сорбитана моноолеата SPAN-80 от 1,0 до 7,5% и эмульсия ацетонитрила в гексане, стабилизированная добавкой 5% фторкаучука ФПМ-26.

Обработка порошковых смесей проводилась с использованием мельниц-активаторов «АГО-2У» и «Активатор-4М» с водяным охлаждением.

Структурно-морфологические характеристики и фазовый состав образцов определялись методами электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифрактометрии. Использовались электронный микроскоп JSM-6060LA (JEOL, Япония) с приставкой энергодисперсионного микроанализа EDAX и рентгеновский дифрактометр Empyrean (Malvern Panalytical, Нидерланды). Обработка данных рентгеновской дифрактометрии проводилась с использованием программного комплекса Profex. Элементный состав композиционных порошков определялся с использованием рентгеноспектрального микроанализатора EDAX и CHNS-O анализатора EMA-502 (Eurovector, Италия). Фракционный состав определялся методом

оптической лазерной дифрактометрии на установке WINTRAC 3000 (Jinan Winner Particle Instrument Co., Китай).

Для оценки характерных размеров и характера распределения частиц активированного угля в объеме композиционных частиц изготавливались специальные шлифы. Порошки запрессовывались в проводящий полимерный компаунд, полученная смесь отверждалась, прессовалась и подвергалась шлифовке в приборном комплексе «пресс Ferpress XI – шлифовально–полировальный комплекс Ferpol 200» (оба ООО «СИНЕРКОН», Россия).

Термоаналитические исследования, включающие термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию, проводились на установке STA Jupiter 449F3 (Netzsch, Германия) в среде воздуха и аргона.

Оценка смачиваемости и определение значений дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии полученных композиционных порошков проводились на специально собранной экспериментальной установке. В качестве тестовых жидкостей использовались пять легколетучих н-алканов (C6-C10).

Измерения низкотемпературной адсорбции азота проводили на анализаторе пористой структуры TOP-200 (Altamira Instruments, Китай). Хромато-масс-спектрометрические исследования проводились на хромато-масс-спектрометре GCMS-TQ8040 (SHIMADZU, Япония).

Глава 3 посвящена обоснованию рационального содержания промотора в составе композиционных порошков. Представлены результаты расчета термодинамических характеристик композиционных порошков с использованием программного комплекса «Terra».

Глава 4 посвящена исследованию структурно-морфологических характеристик и кинетики высокотемпературного окисления композиционных порошков, изготавливаемых в растворах.

Представлены результаты экспериментальных исследований по установлению зависимости структуры, морфологии и фракционного состава композиционных порошков от продолжительности обработки и состава размольной среды. На рисунке 1 приведены электронные микрофотографии порошков, изготовленных в чистом гексане при продолжительности обработки от 15 до 45 мин на активаторе «Активатор-4М», и порошков, изготовленных в 2% - ом растворе парафина и ПАВ SPAN-80 концентрацией от 1,0 до 7,5% при одинаковой продолжительности обработки 12 мин на активаторе «АГО-2У».

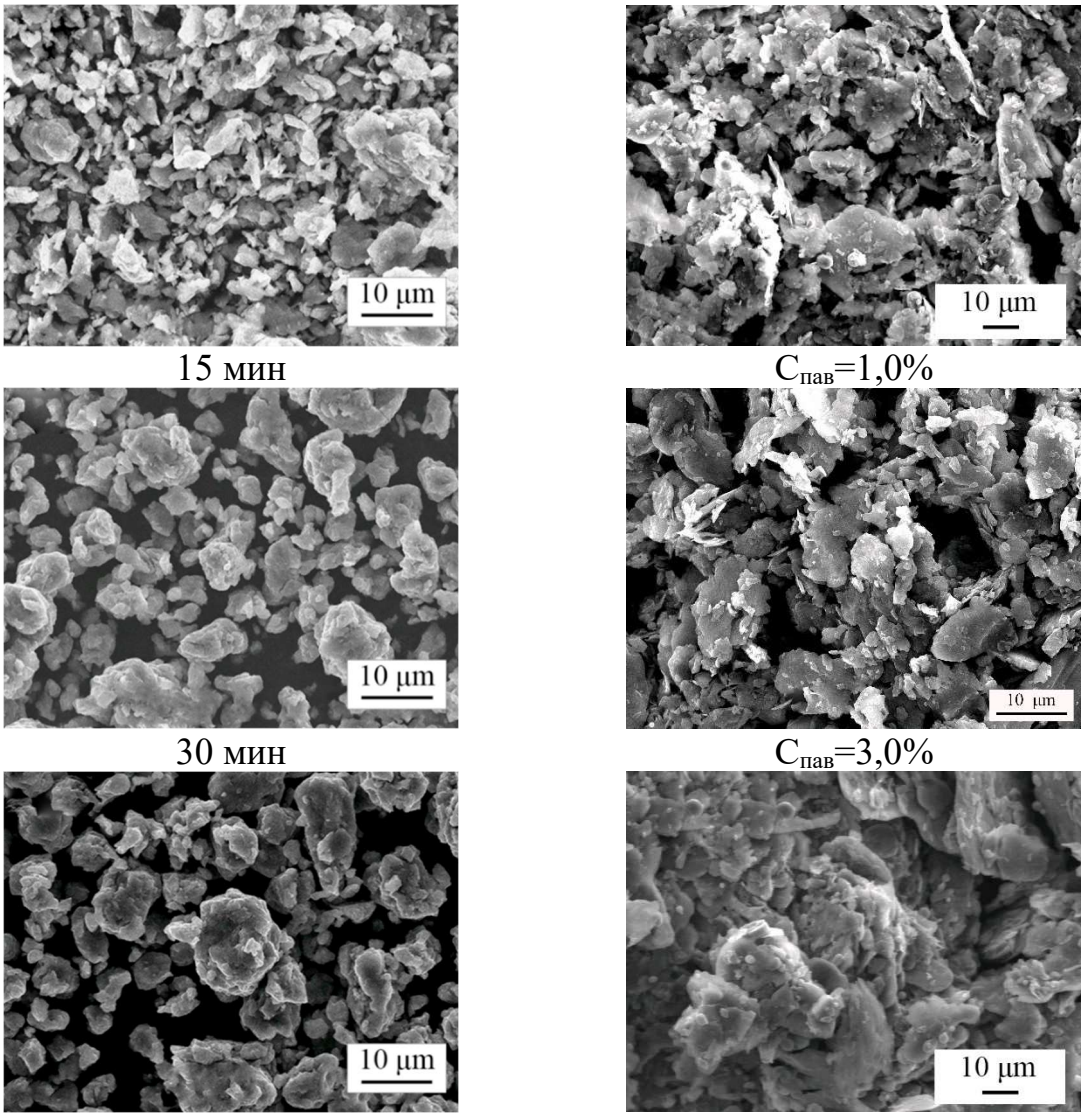


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии композиционных порошков, изготовленных в чистом гексане при различной продолжительности обработки, и в растворах парафина и SPAN-80 при различной концентрации ПАВ

Вне зависимости от продолжительности обработки и концентрации ПАВ, полученные порошки содержат композиционные частицы преимущественно пластинчатой формы с вкрапленными в приповерхностный слой частицами активированного угля. Вместе с тем, электронно-микроскопические исследования образцов шлифов показали, что в порошках, изготовленных при продолжительности обработки 45 мин, содержание субмикронных частиц угля в объеме частиц довольно велико (рис. 2).

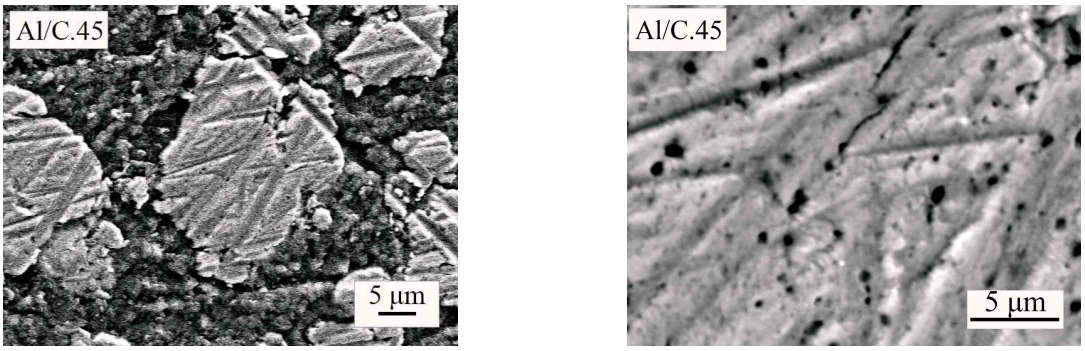


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии металлографического шлифа композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит», изготовленного при 45-минутной обработке, после травления в аргоне

Для оценки уровня абсорбции углеводородных компонентов размольной среды выполнены термогравиметрические исследования образцов графитизированного и неграфитизированного активированного угля в атмосфере аргона. На рисунке 3 представлены температурные зависимости потери массы образцов, обработанных в растворах с концентрацией ПАВ 1% и 3 % при продолжительности 12 мин.

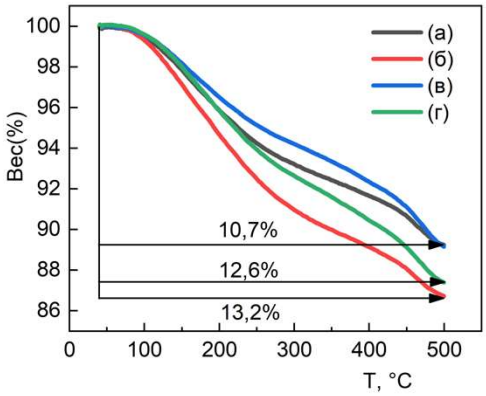


Рисунок 3 – Температурные зависимости потери массы активированного угля: а) графитизированный, $C_{пав}$ = 1%; б) неграфитизированный, $C_{пав}$ = 1%; в) графитизированный, $C_{пав}$ = 3%; г) неграфитизированный, $C_{пав}$ = 3%. Нагревание в атмосфере аргона

Как видно из приведенных зависимостей, графитизация не оказывает сильного влияния на величину абсорбции. Степень насыщения достаточно велика, хотя и значительно меньше предельной величины, оцениваемой по удельному объему пор.

По данным рентгеновской дифрактометрии механическая обработка порошковых смесей приводит к значительному снижению размеров областей когерентного рассеяния и возрастанию микродеформаций второго рода в алюминии, зависящим как от продолжительности, так и от состава размольной среды. Постоянная решетки при этом практически не меняется. Образование широкого гало в области 2θ = 16-25° свидетельствует о сильной аморфизации угля и графита. Карбидные фазы отсутствуют при всех временах обработки.

Основные количественные результаты структурно-морфологических исследований суммированы в таблице 1.

Таблица 1 – Основные структурно-морфологические характеристики композиционных порошков

t, мин	$C_{пав}$, %	h, мкм	L, мкм	<d>, мкм	d_{10}, мкм	d_{90}, мкм	$S_{уд}$, $м^2/см^3$	Параметры кристаллической структуры алюминия		
								$d_{окр}$, нм	a, Å	ε_{II}, %
15	-	-	-	14,9	9,6	20,0	0,35	148,0±2,3	4,050±0,001	0,16±0,01
30	-	-	-	19,5	12,3	26,4	0,28	58,3±1,4	4,050±0,001	0,27±0,01
45	-	-	-	29,0	17,7	36,3	0,20	41,0±1,0	4,051±0,001	0,37±0,01
12	1,0	6,3±1	10,4±2	-	-	-	1,43	43,7±0,6	4,050±0,001	0,14±0,01
12	3,0	3,1±1	13,2±2	-	-	-	1,35	66,4±1,7	4,051±0,001	0,15±0,01
12	7,5	6,1±1	26,2±1	-	-	-	1,54	72,0±1,9	4,051±0,001	0,08±0,01

В таблице 1 приняты следующие обозначения:
t – продолжительность обработки;
<d> – среднеобъемный размер частиц;
d_{10} – диаметр, определяющий границу, для которой интегральное значение объёмной доли частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 10 %;
d_{90} – диаметр, определяющий границу, для которой интегральное значение объёмной доли частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 90 %;
$C_{пав}$ – концентрация ПАВ;
h – средняя толщина частиц;
L – средний продольный размер частиц;
$S_{уд}$ – удельная площадь поверхности;
$d_{окр}$ – размер ОКР алюминия;
a – постоянная решетки алюминия;
ε_{II} – микродеформации II рода

Механическая обработка смеси порошков алюминия и активированного угля в углеводородных размольных средах сопровождается рядом взаимосвязанных процессов: пластической деформацией алюминия, разрушением хрупких частиц угля и абсорбцией в них компонентов размольной среды, внедрением твердых частиц угля в алюминий, «холодной сваркой» и фрагментацией образующихся композиционных частиц. Эволюция морфологии и фракционного состава порошков в ходе механической обработки определяется соотношением интенсивности процессов пластической деформации, «холодной сварки» и фрагментации, зависящей от внутренней структуры композиционных частиц. Снижение размера кристаллитов и увеличение объемной концентрации частиц угля с увеличением продолжительности обработки приводит к возрастанию предела текучести и снижению прочности. Соответственно, интенсивность процессов пластической деформации и «холодной сварки» снижается, а интенсивность фрагментации – возрастает.

Увеличение концентрации ПАВ при фиксированной продолжительности обработки влечет за собой демпфирование ударных нагрузок за счет увеличения толщины адсорбированного слоя на поверхности композиционных частиц. В результате размер кристаллитов возрастает с увеличением концентрации, а микродеформации второго рода снижаются. Поэтому относительный вклад фрагментации в формировании морфологии и фракционного состава композиционных порошков снижается с увеличением концентрации ПАВ.

Помимо морфологии и фракционного состава, важной характеристикой порошковых наполнителей является величина свободной поверхностной энергии. С одной стороны, эта величина определяет выбор рационального состава технологической среды, в т.ч. эмульсионной, для получения композиционных порошков, с другой – позволяет оценить возможность и целесообразность изготовления энергетических материалов с применением литьевых технологий.

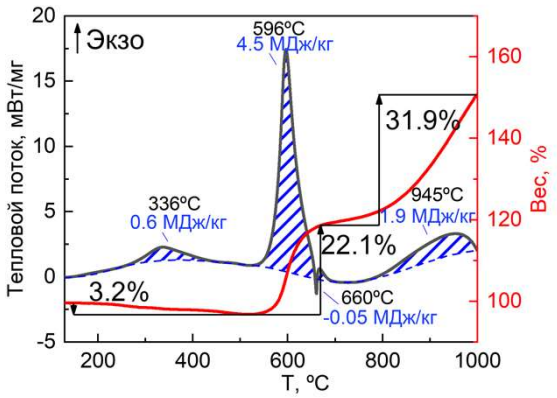
Для оценки свободной поверхностной энергии композиционных порошков и исходного порошка алюминия использован метод капиллярного подъема, основанный на модифицированном уравнении Уошберна и гипотезе Фоукса об аддитивности энергии многокомпонентной поверхности. При использовании в качестве тестовых жидкостей насыщенных углеводородов дисперсионные силы и, соответственно, дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергии являются основными.

Количественные оценки выполнены довольно грубым, но часто применяемым методом определения свободной поверхностной энергии порошковых материалов. Использовалось модифицированное уравнение Уошберна и экстраполяция зависимости скорости впитывания от поверхностного натяжения жидкости к нулевому значению.

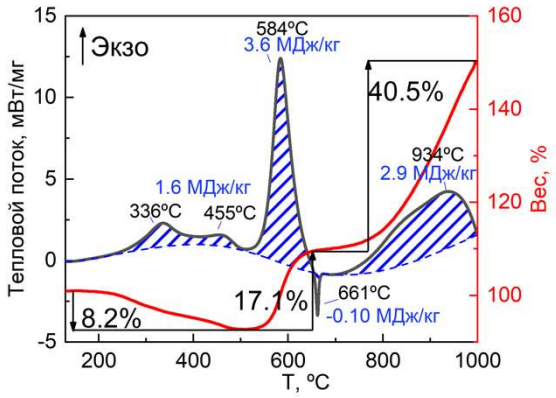
В результате установлено, что дисперсионная компонента свободной поверхностной энергии исходного алюминиевого порошка составляет 125 мДж/м^2, а композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит» – 917 мДж/м^2. Радикальное повышение дисперсионной поверхностной энергии объясняется чрезвычайно развитой поверхностью композиционного порошка, образованной вследствие высокой механохимической нагрузки.

Термоаналитические исследования показали значительное повышение скорости высокотемпературного окисления композиционных порошков по сравнению с исходным порошком алюминия. В температурном диапазоне 600…700 °С прирост массы порошка, изготовленного в среде гексана при продолжительности обработки 45 мин, составил 6,8%, тогда как привес исходного порошка всего 2,3%. Однако наиболее значимый эффект получен при окислении порошков, изготовленных в растворах ПАВ. На рисунке 4 приведены результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов, изготовленных при 12-минутной

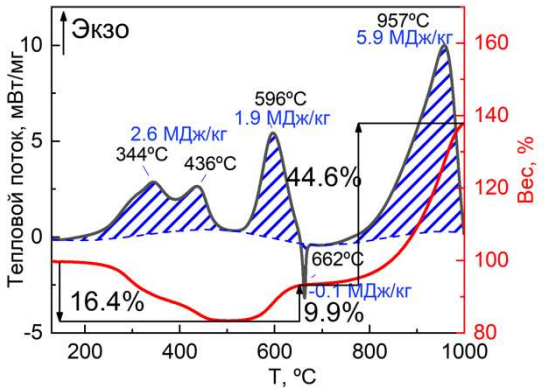
обработке в растворах с различным содержанием ПАВ, и, для сравнения, образца исходного порошка алюминия.



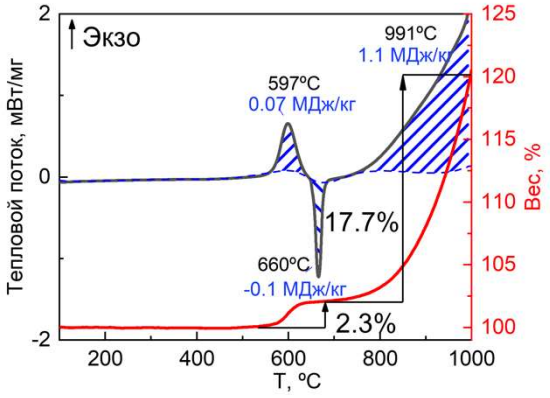
$C_{пав}$ = 1,0%



$C_{пав}$ = 3,0%



$C_{пав}$ = 7,5%



$C_{пав}$ = 0%

Рисунок 4 – ТГА/ДСК – кривые образцов, полученных при 12-минутной обработке в растворах с различным содержанием ПАВ, и исходного порошка алюминия. Скорость нагрева 20 °С/мин

Как видно из приведенных термограмм, процесс высокотемпературного окисления композиционных порошков протекает в две стадии. На начальной стадии, в температурном диапазоне 200…500 °С, происходит потеря массы образцов, сопряженная со значительным экзотермическим эффектом. Это, очевидно, обусловлено выгоранием углеводородных покрытий, адсорбированных на поверхности частиц и содержащих SPAN-80 и парафин. Увеличение потери массы и теплового эффекта образцов, изготовленных в растворе с повышенной концентрацией ПАВ, объясняется увеличением толщины покрытий. Судя по величине потери массы, вклад термодесорбции углеводородов из частиц угля, локализованных в приповерхностных слоях композиционных частиц, не играет заметной роли.

На первой стадии, в интервале температур от 520 °С до температуры плавления алюминия, окисление происходит чрезвычайно быстро. Увеличение массы и тепловые эффекты на этой стадии многократно превосходят соответствующие величины для исходного алюминия. При этом

скорость окисления тем меньше, чем больше была концентрация ПАВ в среде, использованной при их изготовлении.

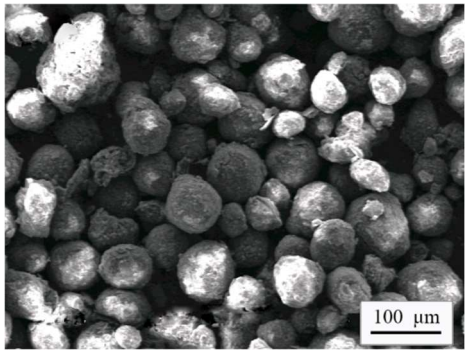
Вторая стадия окисления начинается практически сразу за эндотермическим пиком плавления алюминия. Скорость окисления композиционных порошков на этой стадии также значительно превышает скорость окисления исходного порошка алюминия и тем больше, чем меньше была скорость окисления на первой стадии. Суммарный привес композиционных порошков в температурном диапазоне 520…1000 °С приблизительно в 2,5 раза превышает привес порошка исходного алюминия.

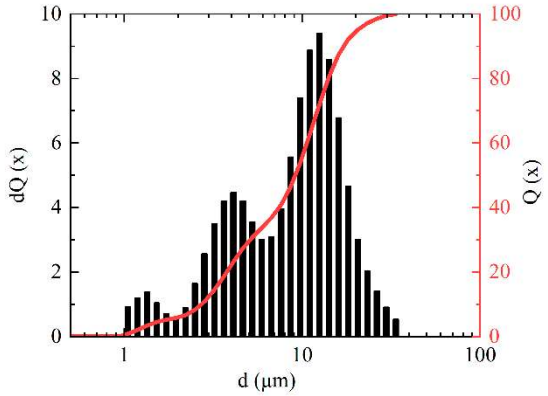
Таким образом, механическая обработка смеси порошков алюминия с графитизированным активированным углем в растворах SPAN-80 и парафина в гексане обеспечивает радикальное повышение скорости высокотемпературного окисления даже при малом 5% - ом содержании угля. Вместе с тем, разработанный метод не исчерпывает возможные пути повышения реакционной способности алюминия. Представляет интерес исследование возможности синтеза композиционных порошков с более удобной для практического использования сфероидальной морфологией частиц и контролируемым фракционным составом.

Глава 5 содержит результаты исследования структурно-морфологических характеристик и кинетики высокотемпературного окисления композиционных порошков, изготовленных в эмульсионной размольной среде.

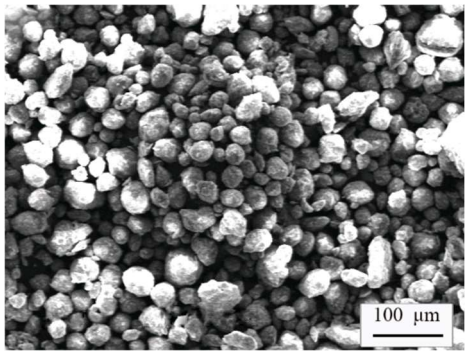
Для изготовления образцов использовалась эмульсия ацетонитрила в гексане, стабилизированная добавкой 5% фторкаучука ФПМ-26. Изготовление осуществлялось в две стадии: сначала проводилась 15-минутная обработка смеси порошков алюминия и графитизированного активированного угля в среде гексана, затем полученные порошки обрабатывались в эмульсионной среде при продолжительности от 15 до 30 мин.

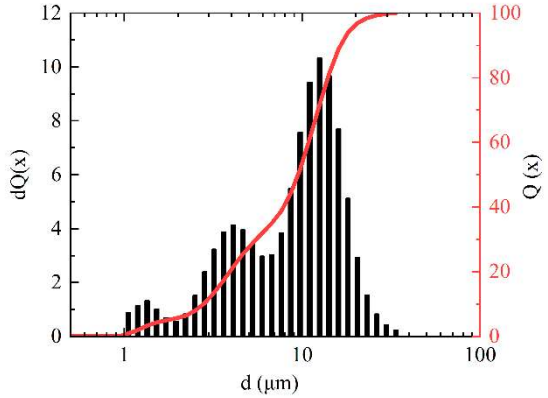
Вне зависимости от продолжительности обработки, образующиеся композиционные частицы представляют собой насыщенные углеводородами пористые сфероидальные агрегаты. Однако их характерный размер и механические свойства сильно зависят от продолжительности. При 15 и 20 минутах формируются крупные низкопрочные агрегаты, распадающиеся в процессе определения фракционного состава методом лазерной дифрактометрии. Электронные микрофотографии и фракционный состав частиц, изготовленных при 25- и 30 - минутной обработке, представлены на рисунке 5.





25 мин





30 мин

Рисунок 5 – Электронные микрофотографии и фракционный состав образцов, изготовленных в эмульсионной размольной среде при продолжительности обработки 25 и 30 минут

Формирование компактных сфероидальных агрегатов является следствием термодинамически выгодной концентрации частиц в каплях ацетонитрила. Образование концентрированной суспензии в каплях влечет за собой радикальное повышение интенсивности «холодной сварки», причем близкая к сферической форма частиц обеспечивается многократными случайно ориентированными ударными воздействиями. Эволюция фракционного состава определяется соотношением скоростей сварки и фрагментации. Снижение размера сфероидальных агрегатов объясняется охрупчиванием при возрастании удельной площади внутренних границ как межфазных, так и образованных в процессе «холодной сварки».

Интенсификация холодной сварки приводит к увеличению концентрации частиц угля во внутреннем объеме композиционных частиц. На рисунке 6 приведены электронные микрофотографии шлифа, дающие представления о внутренней структуре композиционных частиц.

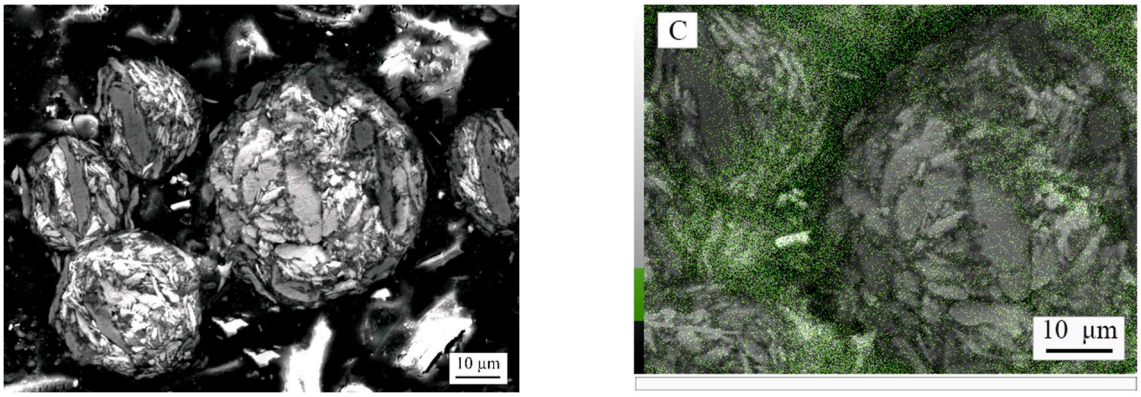


Рисунок 6 – Электронные микрофотографии шлифа образца, изготовленного при 25-минутной обработке в эмульсионной размольной среде:

По результатам рентгеновской дифрактометрии кристаллические карбиды отсутствуют. Как и в образцах, изготовленных в растворах, наблюдается слабо выраженное гало, свидетельствующее об аморфизации активированного угля и графита. При этом характеристики атомной структуры алюминия в сфероидальных агрегатах существенно отличаются: постоянная решетки, размер ОКР и микродеформации второго рода значительно больше, чем у образцов, изготовленных в растворах. Количественные оценки содержания углеводородных компонентов в образцах выполнены расчетным путем на основе ТГ-кривых, представленных ниже (рисунок 7).

Основные характеристики атомной структуры алюминия, фракционного и компонентного состава композиционных порошков суммированы в таблице 2.

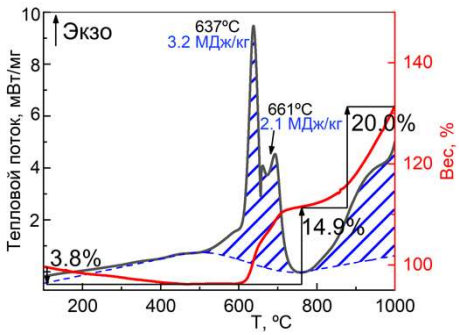
Таблица 2 – Основные характеристики композиционных порошков, изготовленных в эмульсионной размольной среде.

t, мин	<d>, мкм	d_{10}, мкм	d_{90}, мкм	$\Sigma_{c\text{-}h}$, %	Параметры кристаллической структуры алюминия		
					$d_{окр}$, нм	a, Å	ε_{II}, %
15	11,6	2,8	23,8	3,8	111,4±0,09	4,055±0,001	0,16±0,002
20	10,0	2,7	19,3	5,1	81,2±0,08	4,057±0,001	0,23±0,002
25	9,5	2,8	17,0	7,2	78,4±0,08	4,058±0,001	0,25±0,003
30	9,4	2,8	16,4	8,1	72,8±0,07	4,061±0,001	0,27±0,004

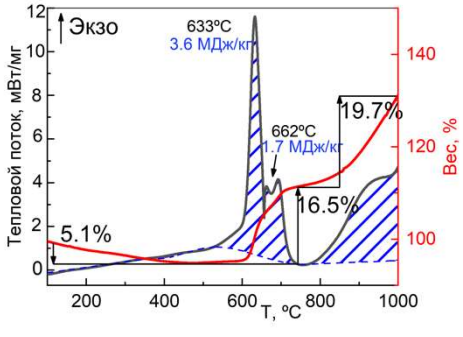
В таблице 2 приняты следующие обозначения:
t – продолжительность обработки
<d> – среднеобъемный размер частиц
d_{10} – диаметр, определяющий границу, для которой интегральное значение объёмной доли частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 10 %
d_{90} – диаметр, определяющий границу, для которой интегральное значение объёмной доли частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 90 %
$\Sigma_{c\text{-}h}$ – суммарное количество органических соединений, сорбированных в сфероидальных агрегатах (по данным ТГА)

$d_{окр}$ – размер ОКР алюминия
a – постоянная решетки алюминия
ε_{II} – микродеформации II рода

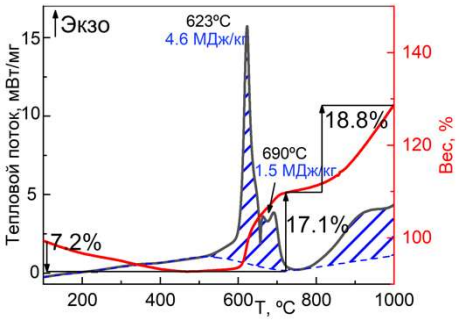
Результаты термоаналитических исследований высокотемпературного окисления сфероидальных композиционных порошков приведены на рисунке 7.



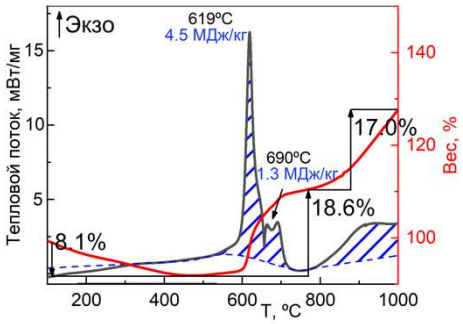
15 мин



20 мин



25 мин



30 мин

Рисунок 7 – ТГА/ДСК – кривые высокотемпературного окисления композиционных порошков, изготовленных в эмульсионной размольной среде. Скорость нагрева 20 °C/мин

Как видно из сравнения приведенных на рисунках 4 и 7 зависимостей, термограммы высокотемпературного окисления сфероидальных порошков и порошков с чешуйчатой морфологией качественно схожи. Вместе с тем, имеют место существенные количественные отличия. Потеря массы сфероидальных порошков в температурном диапазоне 100…500 °C не сопровождается заметным тепловым эффектом. Это объясняется высокой температурой самовоспламенения ацетонитрила и относительно небольшим содержанием абсорбированного гексана. Первая стадия окисления сфероидальных порошков завершается при температуре около 750 °C, значительно более высокой, чем у порошков с чешуйчатой морфологией. Привес образцов при этом вполне сопоставим. На второй стадии привес сфероидальных порошков значительно меньше, чем чешуйчатых.

Таким образом, скорость высокотемпературного окисления сфероидальных порошков как на первой, так и на второй стадии ниже, чем образцов, изготовленных в растворах с рациональным содержанием ПАВ.

Глава 6 посвящена анализу выявленных закономерностей высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков и причин многократного повышения его реакционной способности. Повышение реакционной способности алюминия является следствием нарушения защитных свойств оксидных пленок, образующихся в процессе окисления. Последнее, очевидно, обусловлено специфичной структурой композиционных частиц.

Для сравнения кинетических характеристик высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков и исходного порошка алюминия основные результаты термоаналитических исследований сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Основные кинетические характеристики окисления алюминия

$C_{пав}$	t, мин	$T_p^{(1)}$,°C	$m_{Al}^{(1)}$, %		$Q^{(1)}$, МДж/кг		$T_0^{(2)}$,°C	$m_{Al}^{(2)}$, %	$Q^{(2)}$, МДж/кг
			min	max	min	max			
0	-	597	2,6	2,6	0,8	0,8	-	19,9	6,2
1,0	12	596	24,0	26,2	7,7	8,1	945	37,8	11,1
3,0	12	584	19,2	20,2	5,9	6,2	934	48,0	14,1
7,5	12	596	11,1	11,7	3,4	3,6	957	52,8	15,6
-	15	637	16,8	17,7	5,2	5,5	-	22,5	7,0
-	20	633	18,9	19,9	5,7	6,0	-	22,2	6,9
-	25	623	19,2	20,2	5,9	6,2	933	21,2	6,6
-	30	619	20,9	22,0	6,5	6,8	930	19,1	5,9

В таблице 3 приняты следующие обозначения:

$C_{пав}$ – концентрация ПАВ в растворе

t – продолжительность обработки

$T_p^{(1)}$ и $T_0^{(2)}$– температуры максимума скорости тепловыделения на первой и начале второй стадии процесса

$m_{Al}^{(1)}$ и $m_{Al}^{(2)}$ – относительные массы алюминия, окислившегося соответственно на первой и второй стадиях

$Q^{(1)}$ и $Q^{(2)}$ – тепловыделение соответственно на первой и второй стадиях, вычисленное по величине относительной массы окислившегося алюминия

Минимальные и максимальные значения в таблице 3 рассчитывались, соответственно, в пренебрежении содержанием угля в образцах и в предположении, что массовая доля угля к началу второй стадии составляет 5%.

Наиболее интенсивно окисляется алюминий в составе композиционных порошков, изготовленных в растворах с концентрацией ПАВ 1% и 3%.

Высокая скорость окисления процесса объясняется выгоранием частиц активированного угля, локализованных в приповерхностных слоях композиционных частиц. В результате заглубленные участки поверхности алюминия, контактировавшие с частицами угля, оказываются открытыми для доступа кислорода и быстро окисляются. При этом объемный эффект образования оксидов на заглубленных участках поверхности влечет за собой возникновение сжимающих напряжений в объеме алюминия и, соответственно, растягивающих напряжений в оксидных пленках на внешних участках поверхности частиц. Это способствует интенсификации трещинообразования и повышению скорости окисления.

Снижение скорости окисления образцов, изготовленных при повышенных концентрациях ПАВ, связано, по-видимому, со снижением характерной глубины внедрения частиц угля в алюминий и удельной площади межфазной поверхности «алюминий-активированный уголь». Причиной является демпфирование соударений в процессе механической обработки, возрастающее с увеличением толщины углеводородных пленок на поверхности частиц. В пользу этого предположения свидетельствует корреляция потери массы образцов на стадии выгорания углеводородных покрытий и скорости окисления.

На второй стадии, после полного выгорания угля в приповерхностных слоях, скорость окисления контролируется растрескиванием оксидных пленок под действием термических напряжений. Высокая по сравнению с исходным порошком алюминия скорость окисления объясняется развитым микрорельефом поверхности и чешуйчатой морфологией частиц.

Скорость окисления алюминия в составе сфероидальных порошков существенно меньше, чем в чешуйчатых. Хотя массовая доля окислившегося алюминия практически не зависит от морфологии порошков, однако длительность второй стадии для сфероидальных порошков значительно больше. Это можно объяснить двумя причинами. С одной стороны, удельная площадь поверхности и концентрация угля в поверхностных слоях сфероидальных частиц сравнительно мала. Поэтому скорость выгорания угля и, соответственно, скорость окисления алюминия относительно невелики. С другой – значительная доля частиц угля локализована в объеме сфероидов, вдоль протяженных участков, по которым проходила «холодная сварка». Поскольку после завершения первой стадии углерод в составе образцов практически отсутствует, можно предположить, что до плавления алюминия происходит разрушение сфероидов путем развития трещин вдоль участков сварки с последующим выгоранием угля и окислением свежеобразованной поверхности алюминия. Возможными причинами разрушения являются механические напряжения, возникающие при термодесорбции углеводородов, повышении температуры и образовании оксидов в местах выгорания поверхности частиц угля.

В пользу сформулированного сценария окисления сфероидальных композиционных порошков свидетельствует и тот факт, что скорость

окисления на второй стадии практически совпадает со скоростью окисления исходного порошка алюминия. По-видимому, на второй стадии происходит окисление компактных фрагментов распада сфероидов, близких по размеру к частицам исходного алюминия. Механизм, контролирующий скорость окисления – растрескивание оксидных пленок под действием термических напряжений, – в обоих случаях одинаков.

Можно заключить, что процесс высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков является весьма сложным. Для выявления деталей механизмов повышения реакционной способности и построения теоретических моделей процесса необходимо проведение дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методы активации высокотемпературного окисления алюминия, основанные на применении газообразующего промотора окисления – активированного угля, насыщенного углеводородами.
2. Установлены количественные закономерности эволюции структурно-морфологических характеристик и фракционного состава композиционных порошков системы «алюминий-активированный уголь-графит» в процессе механической обработки в растворах ПАВ и эмульсионной размольной среде. Экспериментально подтверждено, что состав размольной среды и продолжительность обработки являются ключевыми факторами, определяющими структуру и морфологию композиционных частиц.
3. Выполнены экспериментальные исследования высокотемпературного окисления композиционных порошков. Показано, что активация алюминия в растворах ПАВ приводит к многократному увеличению скорости его окисления: в температурном диапазоне 520…720 °С прирост массы образцов превышает таковой для исходного алюминия в 4,5…9,6 раза; в диапазоне 720…1000 °С – в 1,8…2,5 раза. Скорость высокотемпературного окисления композиционных порошков, изготовленных в эмульсии, также намного выше, чем у исходного алюминия.
4. Установлены основные закономерности и сформулированы физико-химические представления о механизмах высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков, изготовленных в растворах ПАВ и эмульсионной размольной среде.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. **Bulatnikov D. A.,** Malkin A. I., Yagudin L. D., Ishutin A. V., Popov D. A., Chuvildeev V. N. Composite “Aluminum-Activated Carbon-Graphite” Powders: Preparation and High-Temperature Oxidation // High Temperature Corrosion of Materials. – 2025. – Vol. 102. – Article no. 16.
2. **Булатников Д. А.,** Есипова Н. Е., Малкин А. И., Ицков С. В. Оценка свободной поверхностной энергии порошков алюминия // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2025. – Т.61. №4. – С. 351–357.
3. **Булатников Д.А.,** Малкин А. И., Ишутин А. В., Тимаков А. В., Попов Д. А. Активированный алюминий для применения в составе энергетических материалов: получение и свойства // Письма в журнал технической физики. – 2026. – Т.52. №19. – С. 27–32.

Публикации в сборниках тезисов:

4. **Булатников Д. А.** Структурно-морфологические характеристики порошковой композиции «Al-C», полученной механохимическим синтезом в ПАВ-содержащей среде / **Д. А. Булатников**, Л. Д. Ягудин, Д. А. Попов // Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения». 17–21 февраля, 2022 г. Сборник научных трудов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – ISBN 978-5-4387-1111-7. – С. 151–154.
5. **Булатников Д. А**. Способ получения частиц порошковой композиции «Ti-2B» сфероидальной формы методом механического легирования в эмульсионной среде / **Д. А. Булатников**, Л. Д. Ягудин, А. А. Пономарчук, А. В. Ишутин // XVII Конференция молодых ученых, аспирантов, и студентов «ФИЗИКОХИМИЯ – 2022». 5–9 декабря 2022 г. Сборник тезисов докладов. – М: ИФХЭ РАН, 2022. – ISBN 978-5-00202-295-3. – С. 79–81.
6. Ишутин А. В. Структурно-морфологические свойства порошковой композиции «Ti-2B», полученной в эмульсионной среде / А. В. Ишутин, **Д. А. Булатников**, А. А. Пономарчук // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». 15–19 мая 2023 г. Сборник тезисов докладов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – ISBN 978-5-4387-1131-5. – С. 504–506.
7. **Булатников Д. А.** Особенности дисперсного состава и морфологии частиц порошка «Al-2B-C», полученного механоактивацией в эмульсионной среде / **Д. А. Булатников**, А. В. Ишутин, А. А. Пономарчук // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». 15–19 мая 2023 г. Сборник тезисов докладов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – ISBN 978-5-4387-1130-8. – С. 504–506.

8. **Булатников Д. А.** Механохимический синтез порошковой композиции «Al-2B-C» в присутствии эмульсии «ацетонитрил-гексан» / **Д. А. Булатников** // Всероссийская конференция «Поверхностные явления в дисперсных системах» (стендовый) 2–6 октября 2023 г.
9. **Булатников Д. А.** Способ оптимизации структурно-морфологических характеристик порошковой композиции «Al-C», полученной методом механического легирования / **Д. А. Булатников**, А. В. Ишутин, А. В. Тимаков // VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPCM). 23–26 октября 2023 г. Сборник тезисов докладов. – Казань: ИОФХ им. А. Е. Арбузова, 2023. – ISBN 978-5-6050079-0-6. – С. 128.
10. **Булатников Д. А.** Синтез композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит» в эмульсионной размольной среде / **Д. А. Булатников**, А. В. Ишутин, А. В. Тимаков // XVIII Конференция молодых ученых, аспирантов, и студентов «ФИЗИКОХИМИЯ – 2023». 4–8 декабря 2023 г. Сборник тезисов докладов. – М: ИФХЭ РАН, 2023. – ISBN 978-5-002-2-527-5. – С. 72–74.
11. **Булатников Д. А.** Кинетические закономерности высокотемпературного окисления композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-коллоидный графит» / **Д. А. Булатников**, Л. Д. Ягудин, А. В. Ишутин, А. В. Тимаков // XXV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». 20–24 мая 2024 г. Сборник тезисов докладов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2024. – ISBN 978-5-4387-1196-4. – С. 232–233.
12. Тимаков А. В. Физико-химическая механика синтеза композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит» / А. В. Тимаков, **Д. А. Булатников**, А. В. Ишутин // XXV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». 20–24 мая 2024 г. Сборник тезисов докладов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2024. – ISBN 978-5-4387-1196-4. – С. 333–334.
13. **Булатников Д. А.** Исследование кинетических закономерностей предпламенного окисления композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит», полученных синтезом в присутствии эмульсии / **Д. А. Булатников**, А. В. Ишутин, А. В. Тимаков // IV Международная конференция «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования» (HTSSC-2024). 1–4 июля 2024 г. Сборник тезисов докладов. – Новосибирск: Ин-т химии тв. тела и механохимии СО РАН, 2024. – ISBN 978-5-6049325-2-0. – С. 138–139.
14. Ишутин А. В. Определение продуктов деструкции гексана при синтезе композиции «алюминий-активированный уголь-графит» / А. В. Ишутин, **Д. А. Булатников**, А. В. Тимаков // IV Международная конференция «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные

исследования» (HTSSC-2024). 1–4 июля 2024 г. Сборник тезисов докладов. – Новосибирск: Ин-т химии тв. тела и механохимии СО РАН, 2024. – ISBN 978-5-6049325-2-0. – С. 136–137.

15. Тимаков А. В. Исследование влияние добавки активированного угля в качестве газообразующего промотора на кинетику предпламенного окисления композиционных порошков «Al-C», полученных в поверхностно-инактивной размольной среде / А. В. Тимаков, **Д. А. Булатников**, А. В. Ишутин // IV Международная конференция «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования» (HTSSC-2024). 1–4 июля 2024 г. Сборник тезисов докладов. – Новосибирск: Ин-т химии тв. тела и механохимии СО РАН, 2024. – ISBN 978-5-6049325-2-0. – С. 150–151.

Свидетельства о государственной регистрации изобретений:

16. Свидетельство о государственной регистрации № 2025125029 Российская Федерация. Активированный алюминий и способ его получения: заявл. 11.09.2025 : рег. 02.12.2025 / Малкин А. И., Попов Д. А., **Булатников Д. А.**, Ягудин Л. Д., Ишутин А. В., Тимаков А. В. – 1 с.

17. Свидетельство о государственной регистрации № 2025135586 Российская Федерация. Способ получения частиц порошковой композиции «алюминий-углерод» сфероидальной формы методом механического легирования в эмульсионной среде: заявл. 12.12.2025 : рег. 11.09.2026 / Малкин А. И., Попов Д. А., **Булатников Д. А.**, Ишутин А. В., Тимаков А. В. – 1 с.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н Малкину Александру Игоревичу за профессиональное руководство, внимание к работе и ценные советы, которые сыграли важную роль в выполнении данной работы.

Особую признательность автор выражает коллективу лаборатории физико-химической механики и механохимии за содействие в проведении экспериментальных исследований и создание благоприятной научной атмосферы. Автор также благодарит сотрудников института ИФХЭ РАН: к.ф.-м.н. Алиева Али Джавад Оглы, к.х.н. Неволина Юрия Михайловича, к.х.н. Есипову Наталью Евгеньевну, к.х.н. Шолохову Анастасию Юрьевну, Гринченко Александра Евгеньевича за оказанную помощь в проведении физико-химических исследований. Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России.