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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н. Малкин Александр Игоревич

Москва 2026

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений 4
Введение 6
Глава 1. Методы повышения реакционной способности алюминия (аналитический обзор) 18
1.1 Механизмы высокотемпературного окисления порошков алюминия ... 18
1.2 Методы активации порошкообразного алюминия 22
1.3 Механическое легирование для активации порошкообразных металлов 24
1.4 Способы улучшения структурно-морфологических свойств..... 34
1.5 Выводы к литературному обзору 36
Глава 2. Экспериментальная часть 38
2.1 Материалы и методы изготовления композиционных порошков 38
2.2 Методы структурно-морфологических исследований..... 42
2.3 Термоаналитические методы исследования 46
2.4 Выводы 47
Глава 3. Обоснование рационального содержания промотора в составе композиционных порошков 48
Глава 4. Результаты исследования композиционных порошков, изготовленных в растворах углеводородов 50
4.1 Эволюция структуры, морфологии и фракционного состава порошков в процессе механической обработки в среде гексана 50
4.2 Эволюция структуры, морфологии и фракционного состава в процессе механической обработки в растворах SPAN-80 и парафина..... 56
4.3 Смачиваемость и поверхностная энергия композиционных порошков 61
4.4 Кинетика высокотемпературного окисления..... 67
4.5 Результаты высокотемпературной дифрактометрии 72
4.6 Выводы 79
Глава 5. Результаты исследования композиционных порошков, изготовленных в эмульсионной размольной среде 81
5.1. Эволюция структуры, морфологии и фракционного состава в процессе механической обработки 81

5.2 Исследование процессов абсорбции компонентов размольной среды во время обработки 89
5.3 Кинетика высокотемпературного окисления 94
5.4 Выводы 98
Глава 6. Теоретический анализ процессов высокотемпературного окисления композиционных порошков 99
6.1 Представления о физико-химических механизмах высокотемпературного окисления композиционных порошков 99
6.1 Моделирование адсорбции углерода на γ-Al_2O_3 104
Заключение 109
Список литературы 110
Приложение А 121
Приложение Б 122

Список сокращений и условных обозначений

$<d>$	—	среднеобъемный размер частиц
$\mu_м$	—	коэффициент Пуассона для металла
$\mu_{ок}$	—	коэффициент Пуассона для оксидной пленки
a	—	постоянная решетки алюминия
D	—	удельная доза измельчения
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 %
$d_{окр}$	—	размер ОКР алюминия
$E_{адс}$	—	энергия адсорбции
$E_м$	—	модуль Юнга для металла
$E_{ок}$	—	модуль Юнга для оксидной пленки
r_0	—	радиус частицы
$S_{уд}$	—	удельная площадь поверхности
t	—	продолжительность обработки
$\alpha_м$	—	линейный коэффициент теплового расширения металла
$\alpha_{ок}$	—	линейный коэффициент теплового расширения оксидной пленки
δ	—	толщина оксидной пленки
ΔT	—	критический разогрев, необходимый для нарушения прочности оксидной пленки

ε_{II}	—	микродеформации II рода
$\sigma_{ок}$	—	предел текучести оксидной пленки
ω_{Al}	—	условное (кажущееся) массовое содержание алюминия в композиционном порошке
ω_{c}	—	условное (кажущееся) массовое содержание углерода в композиционном порошке
АСД	—	алюминий сферический дисперсный
ат. %	—	атомные проценты
БАУ	—	березовый активированный уголь
ДСК	—	дифференциальная сканирующая калориметрия
ЛГ	—	лазерная гранулометрия
масс. %	—	массовые проценты
ОКР	—	область когерентного рассеяния
$C_{пав}$	—	концентрация ПАВ
СЭМ	—	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	—	термогравиметрический анализ
ЭК	—	энергетический композит
ЭНК	—	энергетический нанокомпозит

Введение

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 [1–3]. 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 [4,5], применение сплавов алюминия с активными металлами [6–8], легирование алюминия редкоземельными и щелочноземельными металлами [9], нанесение на частицы алюминия покрытий, замещающих оксидную пленку [10], синтез композиционных порошков с высокодисперсными оксидными частицами [11,12]. 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, 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.

Принципиальная возможность разработки высокоэнергетичных композиционных порошков – наполнителей «алюминий-газообразующие промоторы высокотемпературного окисления», 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 являлось 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.).

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.

Статьи в рецензируемых журналах:

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 уголь для применения в составе энергетических материалов: получение и свойства. // Письма в журнал технической физики. – 2026. – Т.52. №19. – С. 27–32.

Тезисы докладов:

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 ССРСМ). 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.

Структура и объем диссертационной работы

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.

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.

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 – 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.

Глава 1. Методы повышения реакционной способности алюминия (аналитический обзор)

1.1 Механизмы высокотемпературного окисления порошков алюминия

Одним из ключевых направлений фундаментальных исследований Российской Федерации, определяющих технологический суверенитет и конкурентоспособность экономики, является создание новых материалов с заданными свойствами. Важной задачей направления является разработка фундаментальных основ получения новых энергетических композитов (ЭК) и нанокомпозитов (ЭНК). Энергетическими композитами принято называть материалы, способные высвобождать большое количество энергии в контролируемых условиях. Сочетание в таких материалах топливных и окислительных компонентов обеспечивает высокую плотность энергии и управляемую реакционную способность [13,14].

Порошки алюминия широко используются в составе многочисленных энергетических материалов, в частности в качестве наполнителей смесевых взрывчатых веществ [15–17] и твердых ракетных топлив [18–20]. Широкое применение обусловлено высокой удельной теплотой сгорания в воздушных средах, которая составляет 31 МДж/кг и существенно превышает удельную теплоту сгорания таких металлов, как магний (25 МДж/кг), титан (20 МДж/кг), цирконий и других. Несмотря на широкое практическое применение алюминия в составе энергетических материалов, эффективность его использования во многом зависит от кинетических параметров высокотемпературного окисления, таких как удельная теплота сгорания, полнота и скорость превращения в окислительных средах.

Высокотемпературное окисление алюминия – сложный физико-химический процесс, включающий в себя окисление металла, фазовые превращения в оксидном слое, диффузионные процессы и экзотермические реакции. Исследованию процесса высокотемпературного окисления алюминия посвящено множество работ, в которых принято классифицировать

механизм окисления на диффузионный, дисперсионный и гетерогенный, протекающий на поверхности частицы.

При относительно низких скоростях нагрева высокотемпературное окисление алюминия лимитируется диффузией газообразного окислителя через расплавленную алюминиевую поверхность. При этом окисление жидкого алюминия происходит до разрыва оксидной пленки, который происходит вследствие возникающих термических напряжений на поверхности Al_2O_3 [21,22].

Основное отличие дисперсионного механизма от диффузионного заключается в том, что окисление алюминиевых частиц происходит после разрыва оксидной пленки и контакта алюминиевой поверхности с окислительной средой. Вследствие быстрого нагрева, характерного для протекания дисперсионного механизма, разрыв оксидной пленки происходит из-за повышающегося давления в частице, которое вызвано изменением коэффициента термического расширения на границе оксида и алюминия ($8{,}7\times10^{-6}$ и 29×10^{-6}) соответственно. Вытекающий через образовавшиеся трещины расплавленный алюминий продолжает окисляться, выделяя при этом значительное количество тепла [22].

Важно отметить, что в большинстве случаев процесс высокотемпературного окисления алюминия представляет собой сочетание различных механизмов, преобладание которых во многом зависит от размеров и формы частиц, температурного интервала, скорости нагрева и многих других факторов. Однако во всех случаях скорость окисления алюминия определяется состоянием оксидных пленок на поверхности частиц – диффузионных барьеров, препятствующих быстрому окислению. Формирование барьерного оксидного слоя приводит к тому, что кинетические параметры дальнейшего высокотемпературного окисления не будут определяться просто химической реакцией, а будут зависеть от структурно-морфологических и механических свойств поверхности [23]. Исследования высокотемпературного окисления мелкодисперсных порошков алюминия еще более затруднительны ввиду

образования высокоразвитой поверхности, обеспечивающей как рост дефектности оксидной оболочки, так и увеличение активных центров, способствующих ускорению высокотемпературного окисления.

В 1923 году Н.Б. Пиллинг и Р.Е. Бедворс ввели критерий сплошности оксидной пленки на металле ($R_{П-Б}$) [24,25], позволяющий оценить защитную способность оксидной пленки предотвращать дальнейшее окисление металла. Он определяется как отношение объема образовавшегося оксида к объему израсходованного металла. В случае алюминия выражение будет иметь вид (1):

$$R_{П-Б}=\frac{M_{Al_2O_3}\cdot\rho_{Al}}{n\cdot M_{Al}\cdot\rho_{Al_2O_3}} \qquad (1)$$

где M – атомная или молекулярная масса; n – количество атомов металла в одной молекуле оксида; ρ – плотность.

Для алюминия $R_{П-Б}$ составляет 1,28 – это свидетельствует о том, что оксид пассивирует поверхность и обеспечивает защитный эффект от дальнейшего ее окисления. Таким образом, можно сделать вывод, что определяющим фактором, влияющим на скорость окисления алюминия, является трещинообразование.

Впервые группой исследователей под руководством В.И. Розенбанда была представлена модель гетерогенного воспламенения металлических частиц, в которой учитывались механические напряжения, возникающие на границе раздела металл-оксид, из-за различия в коэффициентах теплового расширения и объемных плотностей металла в оксиде [26]. На основании проведенных исследований было выведено выражение (2), позволяющее в первом приближении оценить критический разогрев, достижение которого необходимо для нарушения прочности оксидной пленки.

$$\Delta T\cong\frac{\sigma_{ок}\cdot(1-\mu_{ок})}{E_{ок}\cdot(\alpha_{м}-\alpha_{ок})} \qquad (2)$$

где ΔT – критический разогрев, необходимый для нарушения прочности оксидной пленки; $\sigma_{ок}$ – предел текучести оксидной пленки; $\mu_{ок}$ – коэффициент Пуассона для оксидной пленки; $E_{ок}$ – модуль Юнга для оксидной пленки; $\alpha_м$ – линейный коэффициент теплового расширения металла; $\alpha_{ок}$ – линейный коэффициент теплового расширения оксидной пленки.

Критическая температура, необходимая для нарушения прочности оксидной пленки алюминия, на основании выражения (2) составляет 533 °С. Так как ΔT существенно ниже температуры его воспламенения, можно сделать вывод, что воспламенение алюминия происходит в режиме незащищенного окисления, что согласуется с линейным механизмом окисления алюминия, протекающим при T>500 °С [27,28]. В этом случае скорость окисления не зависит от толщины образующейся пленки.

Важно подчеркнуть, что для более полного понимания процесса начала высокотемпературного окисления алюминия, необходимо учитывать толщину образующейся оксидной пленки. Известно, что с увеличением толщины оксидного слоя растет его механическая прочность, но в то же время разница объемных плотностей алюминия и его оксида приводит к увеличению механических напряжений на границе раздела Al/Al_2O_3 и, как следствие, к растрескиванию оксидной пленки [29].

Учитывая, что для алюминия критерий $R_{П\text{-}Б}>1$, можно сделать вывод, что объем полученного Al_2O_3 больше объема исходного металла, и на образовавшуюся оксидную пленку будут действовать сжимающие напряжения. Таким образом, напряжение, возникающее вследствие различных объемных плотностей алюминия и его оксида, будет усиливать напряжение, возникающее за счет разности коэффициентов теплового расширения.

На основании этого В.И. Розенбандом выведено выражение (3) для расчета критического условия, необходимого для разрыва оксидной пленки с учетом напряжений, возникающих из-за несоответствия объемных плотностей металла и оксида [26]. Полученное выражение позволяет оценить зависимость

критической температуры, необходимой для начала растрескивания пленки, от ее толщины.

$$\sigma_{пр}=\frac{\Delta T\cdot(\alpha_м-\alpha_{ок})+\frac{\delta}{r_0-\delta}\left[\frac{R_{П\text{-}Б}-1}{R_{П\text{-}Б}}\right]}{\frac{1-\mu_{ок}}{E_{ок}}-\frac{2\delta}{r_0}\left(\frac{1-2\mu_{ок}}{E_{ок}}-\frac{1-2\mu_м}{E_м}\right)} \quad (3)$$

где δ – толщина оксидной пленки; r_0 – радиус частицы; $\mu_м$ – коэффициент Пуассона для металла; $E_м$ – модуль Юнга для металла.

Проведенный литературный анализ механизмов окисления алюминия позволяет сделать вывод о том, что для повышения эффективности высокотемпературного окисления необходимо подобрать методы активации поверхности алюминия, направленные на нарушения целостности оксидной пленки, являющейся диффузионным барьером, препятствующим окислению.

1.2 Методы активации порошкообразного алюминия

Повышение реакционной способности алюминия является ключевой проблемой в вопросе получения новых энергетических материалов. Оно предполагает проведение процессов его предварительной активации. Методы повышения реакционной способности металлов и алюминия, в частности, обычно разделяют на два класса: физическая и химическая активация.

Физическая активация направлена на снижение размера частиц и увеличение удельной площади поверхности. В случае алюминия значимый эффект возможно достичь только при использовании нанодисперсных порошков, основным недостатком которых является высокое содержание оксидов, приводящее к существенному снижению энергетических характеристик [4,30]. Увеличения удельной площади поверхности можно достигнуть за счет варьирования формы используемых частиц. Например, при применении чешуйчатых частиц алюминия скорость окисления сопоставима со скоростью окисления наноразмерных частиц [5,31]. Недостатком

чешуйчатых частиц является существенное ухудшение физико-механических свойств композиций и повышенный риск возгорания при обработке [32].

Химическая активация основана на введении в состав порошка различных лигатур и промоторов высокотемпературного окисления. Как известно, алюминий обладает способностью активно взаимодействовать с кислородом, что при хранении и обработке приводит к спонтанному окислению композиционных порошков с образованием оксидной пленки (Al_2O_3). Оксид алюминия, с одной стороны, пассивирует поверхность порошка и снижает склонность к самовоспламенению, с другой – значительно снижает реакционную способность материала.

Один из перспективных методов активации поверхности алюминия и композиционных порошков на его основе – нанесение на поверхность частиц металлических покрытий, замещающих оксидную пленку [10]. Наиболее интересной представляется возможность нанесения никелевых покрытий. С одной стороны, коррозионная стойкость никеля препятствует окислению частиц в нормальных условиях и на начальной стадии прогрева [23]. С другой – высокая теплота образования интерметаллидов должна способствовать повышению интенсивности и полноты высокотемпературного окисления частиц.

Ряд работ посвящен синтезу высокореакционноспособных составов путем введения в алюминий фторированных полимеров. Например, составы наночастиц алюминия с жидкими окислителями на основе перфторуглеродов, такими как перфторполимерные эфиры, вызывают экзотермическую реакцию на поверхности между фтором и оксидом алюминия (Al_2O_3) [33]. Методом электрораспылительного осаждения покрывали алюминиевые частицы с помощью поливинилиденфторида в работе [34]. Показано, что по мере повышения массового содержания полимера от 5 до 15% масс. существенно растет реакционная способность композита по сравнению с чистым алюминием.

Повысить реакционную способность алюминия удалось путем совместной механической активации его с полимонофторидомуглеродом [35]. Авторами было показано, что теплота экзотермической реакции существенно зависит от интенсивности и продолжительности механообработки. Результаты ДСК показали снижение температуры начала реакции с 550 до 480 °С.

1.3 Механическое легирование для активации порошкообразных металлов

Одним из наиболее эффективных методов активации порошкообразных металлов является механическое легирование. С помощью этого метода возможно синтезировать однородные реакционноспособные материалы, процессы получения и производства которых привлекательны для масштабирования [36].

Механическим легированием принято называть процесс, при котором смесь порошковых компонентов подвергается интенсивному механическому воздействию в высокоэнергетических мельницах–активаторах. Процесс позволяет внедрять активные легирующие элементы и соединения – среди них металлы, оксиды металлов или различные полимеры – в металлическую матрицу, что приводит к формированию реакционноспособных композиционных порошков с развитой поверхностью и уникальной микроструктурой [37]. В качестве примера на рисунке 1 схематично представлен процесс механического легирования.

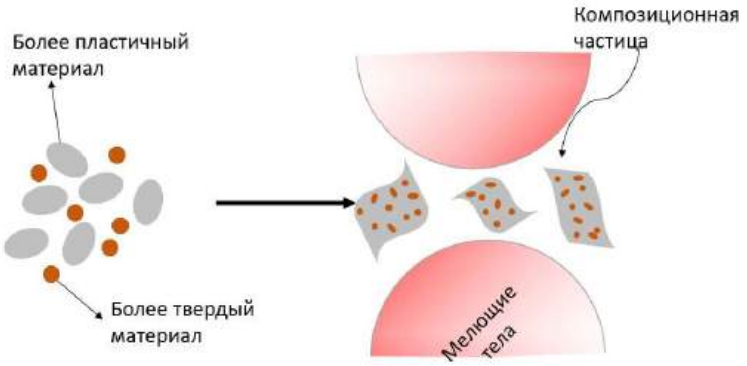


Рисунок 1 – Схематичный процесс механического легирования

Уникальность метода определяется возможностью направленного получения композиционных порошков без использования высокотемпературных процессов, что предотвращает нежелательные фазовые превращения и сохраняет химическую однородность системы.

Процессы механического легирования сопровождаются рядом физических и химических явлений, среди которых:

1) ультратонкое измельчение частиц и их повторное сваривание («холодная сварка»), способствующее интенсивному смешению компонентов на микро- и наноуровнях;

2) накопление дефектов кристаллической решетки, что облегчает диффузию и способствует образованию твердых растворов и интерметаллических фаз;

3) формирование твердых растворов замещения или внедрения при введении растворимых элементов, таких как Mg, Zn, Cu;

4) аморфизация и нанокристаллизация отдельных участков структуры при высоких уровнях пластической деформации и подводимой энергии.

Эффективность механического легирования зависит от ряда факторов, таких как: продолжительность и интенсивность измельчения, тип, размер и соотношение мелющих тел, состав и количество используемой размольной среды, атмосфера (воздух, инертный газ и др.). Варьирование технологических параметров помола позволяет эффективно управлять реакционной способностью конечного продукта [38,39].

Композиционные порошки, получаемые этим способом, обладают высокой удельной поверхностью и повышенной реакционной способностью. Благодаря возможности точного контроля состава и структуры возможно получать композиционные материалы с заданными свойствами под конкретные цели и задачи.

Учитывая возрастающий спрос на композиционные материалы с заданными свойствами, дальнейшее развитие механического легирования и

исследование протекающих при этом процессов остаются важным направлением в науке о материалах.

Особое внимание в последние годы уделяется получаемым методом механического легирования композиционным порошкам на основе алюминия, благодаря высокой удельной теплоте, скорости и полноте сгорания в воздушной среде [40,41]. Создание алюминийсодержащих композиционных порошков сопряжено с рядом серьёзных трудностей, которые ограничивают их стабильность, безопасность и производственные возможности. Эти проблемы требуют обеспечения тщательного подхода к подбору технологических режимов механического легирования и последующей обработки алюминийсодержащих высокоэнергетических композиционных порошков.

На основании этого большое количество работ посвящено исследованию и разработке новых методов активации высокотемпературного окисления алюминия, направленных на нарушение сплошности оксидной пленки путем введения в состав легирующих элементов – таких как металлы и неметаллы, оксиды металлов, полимеры и другие модификаторы.

Настоящий обзор рассматривает ключевые аспекты исследований энергетических алюминийсодержащих композиционных систем, включая их состав, свойства и методы получения.

Легирование алюминия металлами и неметаллами

Легирование алюминия некоторыми металлами позволяет значительно повысить его реакционную способность. Можно выделить несколько таких металлов, среди которых – магний, титан, никель, индий.

Легирование алюминия магнием приводит к формированию композиционного порошка с большой удельной площадью поверхности и повышенной реакционной способностью. В работе [6] показано, что частицы композиционного порошка Al-Mg, полученные механическим легированием, демонстрируют более низкие температуры воспламенения по сравнению с

исходными компонентами при сгорании в виде аэрозолей [42] и в пламени углеводородов [43]. Такие частицы обладают способностью к фрагментации и могут быть использованы в качестве металлического топлива для твердотопливных ракет.

В работе [38] было показано, что механоактивация порошковой смеси Al и Mg в соотношении 1:1 с использованием планетарной мельницы позволяет снизить температуру воспламенения частиц и повышает реакционную способность алюминия. В работе [44] методом механической активации показана возможность получения композиционного порошка Al-Mg для применения в качестве металлического топлива. Термоаналитические исследования выявили более высокие пиковые температуры окисления, а также более значительный прирост массы при окислении.

Однако значимый эффект повышения реакционной способности для таких составов может быть достигнут лишь при существенном увеличении массовой доли магния в системе, что всегда сопровождается значительным снижением теплоты сгорания алюминия [45,46].

Другим перспективным подходом к увеличению реакционной способности алюминия является его легирование титаном. Привлекательность таких составов во многом обусловлена относительно низкой температурой инициирования (650–700 °C); при этом механическая активация позволяет существенно ее снизить [7]. В адиабатических условиях температура реакции повышается на 1380 °C за счет дополнительного тепловыделения [47]. Кроме того, продукты сгорания, содержащие алюминиды титана, выглядят перспективными для применения в аэрокосмической области.

В работе [48] была показана возможность получения композиционного порошка Ti-Al путем механической обработки в планетарной мельнице, результатом которой стало образование высокореакционных частиц, пригодных для использования в процессах селективного лазерного спекания и селективного лазерного сплавления.

Группа исследователей синтезировала композиционные порошки на основе Ti и Al путем механической обработки в планетарной мельнице в присутствии раствора стеариновой кислоты в гексане [49]. Была исследована эволюция структурно-морфологических свойств частиц композиционного порошка в зависимости от продолжительности обработки. Результаты термоаналитических исследований показали, что увеличение продолжительности обработки приводит к снижению температуры воспламенения практически до температуры плавления Al. Схожие результаты были достигнуты в работе [50], в которой исследователи получили высокореакционный композиционный порошок Ti-Al путем совместной механической обработки в планетарной мельнице.

Однако достигаемое во всех работах снижение температуры инициирования практически до 660 °C существенно ограничивает возможности применения таких составов исключительно в процессах селективного лазерного сплавления и селективного лазерного спекания [51].

Перспективным способом повышения реакционной способности алюминия является легирование его никелем. В работе [52] авторы предложили двухстадийный метод получения композиционного порошка Al-Ni, обладающего высокой реакционной способностью, для применения в качестве напыляемого материала. Несмотря на то, что авторам удалось снизить температуру начала экзотермической реакции высокотемпературного окисления алюминия до ~630 °C, использование в качестве размольной среды этанола может свидетельствовать о нежелательном процессе окисления композиционного порошка непосредственно в процессе приготовления.

В исследовании [8] изучалось влияние температуры и продолжительности механической активации порошковой смеси Al и Ni в стехиометрическом соотношении на реакционную способность и структуру композиционных порошков Al-Ni. Было показано, что температура воспламенения порошков, изготовленных при комнатной температуре,

снижалась с увеличением продолжительности обработки. Этот эффект еще сильнее проявляется в случае криогенного измельчения.

В других работах [53,54] продолжительность механической обработки смеси алюминия и никеля слишком велика, что приводит к образованию интерметаллидов, и, как следствие, к значительному снижению реакционной способности конечного продукта.

Перспективным способом повышения реакционной способности алюминия является его легирование индием. Это позволяет значительно снизить температуру начала высокотемпературного окисления за счет превращения оксидной пленки алюминия из плотной в пористую [55]. Скорость окисления при этом растет с увеличением содержания индия в системе, что обусловливает существенное удорожание технологии [56].

Помимо различных методов легирования алюминия металлами, особое внимание занимают способы механической обработки алюминия с неметаллами, среди которых наиболее эффективной добавкой является бор – по причине наибольшей теплоты сгорания в расчете на единицу массы [57].

В цикле работ [58–60] было проведено комплексное исследование влияния технологических параметров механоактивации – таких как продолжительность и среда обработки – на структуру, морфологию, фазовый и фракционный состав композиционных порошков «Al-2B». Результаты термоаналитических исследований показали, что эти составы более активны в процессах высокотемпературного окисления по сравнению с исходным алюминием. Было показано, что термограммы образцов, изготовленных в диапазоне 9–21 минут, практически не зависят от продолжительности обработки, но сильно зависят от состава размольной среды. При этом суммарный тепловой эффект реакции и скорость окисления алюминия в составе композиционных порошков, обработанных в различных технологических средах, многократно выше, чем для исходного порошка.

В этих работах отдельно стоит отметить исследования, посвященные влиянию графитизации порошка бора на кинетику окисления алюминия в

составе композиционных порошков «Al-2B». Было показано, что введение в состав таких композиционных порошков небольшой добавки графита приводит к многократному увеличению скорости окисления при всех степенях конверсии.

В серии работ [61–63] был предложен перспективный способ активации алюминия, основанный на обработке порошков алюминия и графита в вибрационной мельнице. В результате были получены композиционные порошки, содержащие наночастицы алюминия в рыхлой матрице из аморфного графита. Было обнаружено, что алюминий в таких порошках обладает чрезвычайно высокой активностью в реакциях с воздухом и водой. Относительное содержание оксидов углерода и алюминия в порошках было довольно высоким, что значительно снижает реакционную способность порошков.

Однако на сегодняшний день применение таких систем ограничивается экономической недоступностью сырья, что склоняет к поиску альтернативных методов активации алюминия без существенной потери в энергоэффективности.

Термитные составы

Известны способы повышения реакционной способности алюминия, основанные на процессе приготовления термитных составов. Процесс заключается в переводе алюминия из пассивированного состояния в высокореактивное, при котором возможно быстрое восстановление металлов из их оксидов.

Термитные составы применяются в производстве ферросплавов, термитной сварке и других областях, требующих высокой температуры. Широкое применение таких составов ограничено по нескольким причинам. Во-первых, низкой скоростью реакции между компонентами из-за медленного гетерогенного массопереноса на границе раздела «металл-оксид». Во-вторых,

тем, что термитные составы зачастую обладают высокой температурой инициирования [64].

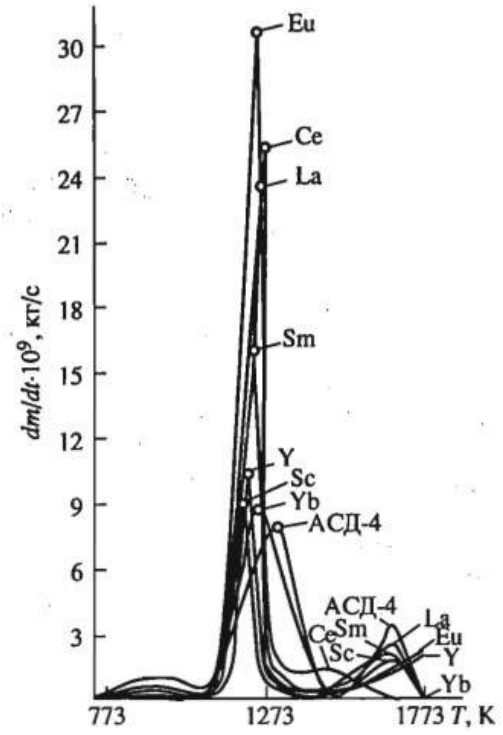
Одним из относительно новых подходов к повышению реакционной способности алюминия в таких составах является предварительная механическая активация термитной смеси, позволяющая снизить температуру начала реакции и повысить скорость сгорания [65,66]. Одним из наиболее энергетически эффективных механоактивированных термитных составов является состав Al-CuO – из-за высокого значения теплового эффекта на единицу объема (более 20 кДж/см^3). В работе [67] исследовано влияние механической активации смеси Al и CuO на реакционную способность механоактивированных составов. Показано, что температура самовоспламенения неуклонно снижается с увеличением продолжительности обработки. Самая высокая реакционная способность была зафиксирована при удельной дозе измельчения (D) 2 кДж/г.

В работе [68] показано, что механическая обработка в шаровой мельнице в течение 150 мин смеси порошков Al и CuO радикально повышает реакционную способность состава по сравнению с механической смесью. Использование механической обработки позволило снизить температуру воспламенения составов.

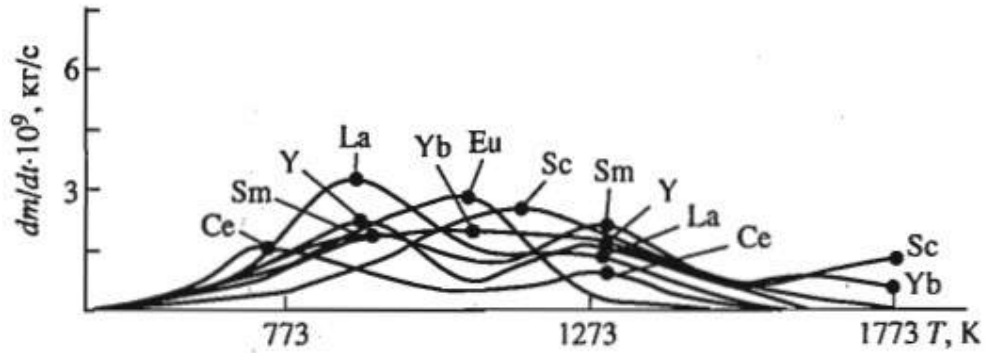
Известны механоактивированные составы Al-Fe_2O_3 [11,69,70] и Al-MoO_3 [12,71]. Несмотря на обеспечиваемое снижение температуры воспламенения, а также увеличение скорости и полноты сгорания, такие составы обладают недостаточным тепловым эффектом реакции и зачастую применяются как дополнительный компонент в энергонасыщенных композиционных материалах. Кроме того, продолжительная механическая обработка часто приводит к образованию нежелательных кристаллических фаз интерметаллидов, снижающих суммарный тепловой эффект реакции.

Легирование алюминия РЗМ

В качестве добавок к алюминию редкоземельных элементов (РЗМ), повышающих его реакционную способность, обычно используют Sm, Eu, Yb, La, Sc и Ce. Введение даже 0,1 ат.% РЗМ приводит к снижению температуры, соответствующей максимальной скорости окисления алюминия, по сравнению с исходным порошком Al. В качестве примера на рисунке 2 представлены зависимости изменения скорости окисления различных алюминийсодержащих составов, содержащих 0,1 ат.% РЗМ (рисунок 2а) и 33 ат.% РЗМ (рисунок 2б), от температуры [9].



(а)



(б)

Рисунок 2 – Зависимости изменения скорости окисления исследуемых составов, содержащих 0,1 ат.% РЗМ (а) и 33 ат.% РЗМ (б) от температуры

Анализ представленных зависимостей позволяет сделать вывод, что количество введенной добавки РЗМ оказывает существенное влияние на скорость высокотемпературного окисления алюминия. Наиболее эффективными добавками, позволяющими значительно увеличить как скорость реакции, так и полноту превращения, являются Eu, Ce, La и Sm.

Максимальная скорость окисления Al в составе Al-Eu наблюдается при введении 0,1 ат.% Eu. Увеличение содержания добавки до 1,5 ат.% приводит к снижению скорости окисления практически в 5 раз, при этом температура начала процесса возрастает.

В случае с Ce проведение механической обработки смеси наиболее эффективно в диапазоне содержания Ce от 0,1 до 3,0 ат.%. В этих случаях по мере увеличения содержания РЗМ снижается не только температура начала интенсивного окисления, но и температура, соответствующая максимальной скорости процесса. Введение более 10 ат.% Ce представляется нецелесообразным.

Проведение механической обработки смеси Al и La оказывает схожее влияние на скорость окисления Al, как и в случае с Ce. Наиболее эффективное количество добавки находится в диапазоне от 0,1 до 3,0 ат.%, скорость окисления при этом сопоставима со скоростью для состава с Ce. С увеличением содержания La скорость окисления Al снижается практически в 3 раза. Введение более 10 ат.% La приводит к существенному снижению как скорости окисления, так и температуры, соответствующей максимуму скорости окисления.

Среди исследуемых добавок РЗМ наименьшую эффективность оказывает Sm. Увеличение содержания Sm с 0,1 до 1,5 ат.% приводит к увеличению максимальной скорости окисления, однако дальнейшее увеличение его количества в системе имеет обратный эффект.

Как показано на рисунке 2а, использование Y, Sc и Yb в качестве добавок, повышающих реакционную способность алюминия, хотя и снижает температуру, соответствующую максимальной скорости окисления, но

практически неэффективно для повышения скорости окисления алюминия в таких составах [9].

1.4 Способы улучшения структурно-морфологических свойств

При разработке фундаментальных основ получения новых энергетических композиционных материалов особое внимание следует уделять не только предъявляемым требованиям к реакционной способности, но и проблеме их конечного применения. Как известно, энергонасыщенные композиционные порошки-наполнители сами по себе не являются конечным продуктом и зачастую требуют переработки в изделие. На сегодняшний день можно выделить несколько наиболее перспективных технологий переработки таких составов, отвечающих современным требованиям промышленности: литьевая переработка под давлением в матричное изделие и переработка с помощью аддитивных технологий, среди которых методы селективного лазерного спекания и селективного лазерного плавления.

Энергонасыщенные композиционные порошки-наполнители, получаемые методом механической обработки, обычно представляют собой смесь частиц неравноосной формы с широким фракционным составом [58–60], что затрудняет их переработку в конечное изделие. Современные требования, предъявляемые к композиционным порошкам-наполнителям для обеспечения возможности их переработки в конечное изделие, предполагают получение порошков с близкой к сферической форме частиц и однородным фракционным составом. На основании этого был проведен литературный обзор современных методов контроля структурно-морфологических свойств порошковых материалов, их преимуществ и недостатков.

В работе [72] была показана возможность синтеза сфероидальных агрегатов на основе элементарных металлов с помощью технологии высокотемпературной переплавки и сфероидизации (HRS). Технология HRS представляет собой процесс переплавки металлической матрицы, при котором

происходит диспергирование расплавленных частиц с падением в охлаждаемую среду, что приводит к формированию сферических частиц.

Особое внимание заслуживают методы плазменного вращения электродов (PREP), газового и плазменного распыления (GA, PA) [73]. Применение таких методов позволяет получить сферические частицы титана, однако распределение частиц по размерам оказалось слишком широким (50-350 мкм) [74]. Кроме того, авторы обнаружили значительное содержание аргона в порах порошка.

Ряд работ посвящено использованию метода распылительной сушки с целью получения порошковых материалов с частицами сферической формы [75–77]. Метод заключается в распылении исходного или механически активированного сырья через форсуночный распылитель при высоком давлении. В работе [78] с помощью метода распылительной сушки были получены сфероидальные частицы из различных органических и неорганических материалов. Была продемонстрирована возможность получения частиц с высоким показателем сферичности и однородным (менее 10 мкм) фракционным составом. Корректировка технологических параметров, таких как: скорость подачи, температура входящего воздуха, оказывает дополнительное влияние на морфологию частиц и их капсуляцию.

Наиболее эффективный метод управления структурно-морфологическими свойствами порошковых материалов был предложен группой исследователей под руководством Дрейзина Э.Л. Авторами разработан метод получения энергетических композиционных порошковых материалов с преимущественно сфероидальной морфологией частиц [79], основанный на формировании в процессе высокоэнергетической обработки суспензии твердых частиц и эмульсии Пикеринга-Рамсдена. Капли в такой эмульсии стабилизируются твердыми частицами, расположенными на границе раздела фаз. В процессе помола происходит перенос твердых частиц с межфазной поверхности внутрь капель, жидкая фаза которых смачивает частицы лучше, чем внешняя среда, и одновременно – перенос новых частиц

из суспензии на межфазную поверхность. В результате процесс механической обработки приводит к формированию прочных сфероидальных агрегатов с хорошей текучестью. Представленный метод был использован для измельчения металлических порошков [80,81], смесей порошков различного состава, таких как металл-оксид [82] или металл-металл [83].

Литературный анализ методов и подходов к контролю структурно-морфологических свойств порошковых энергетических материалов позволяет сделать вывод о том, что большинство методов требуют сложного аппаратурного оформления, релевантного только для промышленных масштабов. В свою очередь, наиболее перспективным подходом к контролю структурно-морфологических свойств энергетических композиционных материалов является метод, основанный на механической обработке порошков в присутствии эмульсионных размольных сред.

1.5 Выводы к литературному обзору

Проведенный литературный обзор, направленный на исследование методов и способов разработки новых составов энергетических композиционных материалов, подчеркивает их значимость для современных технологий в высокоточных областях промышленности, таких как: ракетостроение, авиакосмическая область, специальная химия.

В результате проведенной аналитической работы можно сделать следующие выводы:

1) наиболее перспективными материалами для получения энергетических композиционных составов являются алюминийсодержащие композиционные порошки, получаемые методом механического легирования;

2) энергетические характеристики таких композиционных порошков во многом зависят от рецептуры механического измельчения и технологических параметров процесса, подбор которых является важной и актуальной задачей;

3) существует потребность в прогнозировании и улучшении структурно-морфологических свойств композиционных порошков, получаемых методом механического легирования, для расширения спектра практического применения.

Проведенный анализ современных подходов в области разработки новых составов алюминийсодержащих энергетических композиционных материалов показал практически полное отсутствие оконченных систематизированных работ, направленных на исследование реакционной способности в совокупности с поиском методов контроля структурно-морфологических свойств получаемых материалов. Большинство исследований, направленных на разработку новых высокоэнергетических алюминийсодержащих составов, проводятся в отрыве от вопроса их конечного применения.

Проведение комплексного исследования и установление зависимости в системе «технология-структура-свойства» алюминийсодержащих энергетических композиционных порошков-наполнителей позволит удовлетворить не только предъявляемые высокие требования к реакционной способности, но и значительно расширить внедрение таких материалов в промышленность.

В заключение, разработка новых энергетических композиционных материалов имеет высокий потенциал благодаря их уникальным свойствам и способам получения. Применение комплексного подхода к разработке новых энергетических композиционных материалов позволит разрабатывать новые алюминийсодержащие энергонасыщенные составы с возможностью прогнозирования и управления не только кинетическими параметрами превращения, но и структурно-морфологическими свойствами.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы и методы изготовления композиционных порошков

Для изготовления образцов использовался порошок алюминия марки АСД-4 (Союз «Торгово-промышленная палата Волгоградской области», Россия) со среднеобъемным размером частиц 6,74 мкм, удельной площадью поверхности 0,34 м^2/г, содержанием примесей менее 0,5% и активированный уголь марки БАУ-А (ОАО «Сорбент», Россия) с размером частиц 0,6-1,5 мм, удельным объемом пор 0,7 см^3/г, удельной площадью поглощающей поверхности и диапазоном размеров пор 800-1000 м^2/г, 2-50 нм соответственно.

Активированный уголь предварительно измельчался в вибромельнице в сухом режиме в течение 60 минут. В результате получен мелкодисперсный порошок со среднеобъемным размером частиц 5,6 мкм; фракционный состав полученного порошка приведен на рисунке 3. Во всех дальнейших экспериментах использовался измельченный порошок.

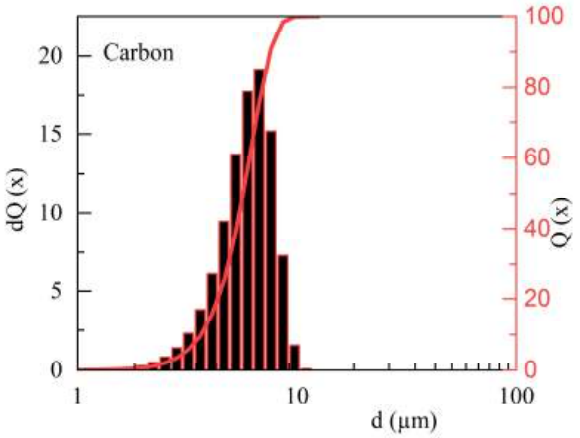


Рисунок 3 – Фракционный состав активированного угля после измельчения в течение 60 минут

Одной из основных проблем при использовании методов механического легирования для синтеза порошков, допированных твердым активированным углем, является износ мелющих тел и стенок барабанов. В результате износа

конечный продукт может содержать заметное количество оксидов железа, железа, хрома и других компонентов высокопрочной стали, используемой в конструкциях мельниц-активаторов. С одной стороны, высокая твердость активированного угля способствует формированию однородных по составу композиционных порошков с алюминием, с другой – оказывается причиной их загрязнения намолом. Графитизация твердых компонентов, обеспечивающая введение в состав частиц промоторов высокотемпературного окисления алюминия, способствует также и снижению намола. Для уменьшения загрязнения порошок активированного угля предварительно смешивали с коллоидным графитом марки С-1 (ООО «Коллоидно-графитовые препараты», Россия), обладающим средним размером частиц около 4 мкм и зольностью около 1%, в соотношении 4:1 и обрабатывали в вибромельнице в течение 60 минут.

Для проведения экспериментов изготавливались размольные среды трех составов. Первый – поверхностно-инактивный гексан, второй – раствор, содержащий 2% масс. парафина в гексане марки «ХЧ» (АО «ЭКОС-1», Россия) с добавкой поверхностно-активного вещества – сорбитана моноолеата SPAN-80 (Unitop Chemicals Pvt. Ltd., India) с концентрациями SPAN-80 от 1,0% до 7,5% масс. Третий – эмульсия на основе ацетонитрила (АО «ЭКОС-1») и гексана с добавкой 5% масс. фторкаучука ФПМ-26 (ООО «Альфа-фтор», Россия) в качестве стабилизатора.

Механическая обработка смеси алюминия и графитизированного активированного угля проводилась с использованием лабораторной мельницы-активатора с гидростатической обоймой «АГО-2У» (ИХТТМ СО РАН, Россия) (рисунок 4). Технические характеристики активатора представлены в таблице 1.

Рисунок 4 – Внешний вид мельницы-активатора «АГО-2У»

Таблица 1 – Технические характеристики активатора «АГО-2У»

Параметр	Значение
Скорость вращения планетарной платформы, на которой закреплены барабаны (при эффективном диаметре 170 мм)	600–1000 об/мин
Скорость вращения барабанов	900–1500 об/мин
Максимальное центробежное ускорение	1500 м/с^2
Объем барабана	250 мл
Загрузка шаровая	100–400 г
Загрузка (рабочая) порошка	10–100 г
Материал барабанов	сталь 95Х180
Материал шаров	сталь ШХ-15СГ

Загрузка порошковой смеси алюминий – 95%, активированный уголь – 4%, коллоидный графит – 1% в лабораторную мельницу «АГО-2У» составляла 10 г, шаровая загрузка – 120 г шаров из сплава ШХ-15, скорость вращения барабанов 1062 об/мин. Концентрация SPAN-80 варьировалась от 1,0% до 7,5% масс. SPAN-80 использовался для улучшения насыщения активированного угля углеводородами и для формирования на активированных частицах защитного противоокислительного покрытия,

предотвращающего окисление алюминия во время сушки. Полученные образцы сушились в течение 24 часов при температуре 25 °С.

Получение композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит» с частицами преимущественно сфероидальной формы проводилось в полупромышленной мельнице-активаторе с водяным охлаждением «Активатор-4М» (ИХТТМ СО РАН, Россия), изображенной на рисунке 5. Выбор полупромышленной мельницы обоснован возможностью проведения измельчения в более мягких режимах, чем в лабораторной мельнице «АГО-2У». Технические характеристики активатора представлены в таблице 2.

Рисунок 5 – Фотография мельницы-активатора «Активатор-4М»

Таблица 2 – Технические характеристики активатора «Активатор-4М»

Параметр	Значение
Скорость вращения планетарной платформы	100–800 об/мин
Эффективный диаметр	400 мм
Время разгона до максимальных оборотов	1 мин
Скорость вращения барабанов	200–2000 об/мин
Ускорение мелющих тел	1420 м/с^2
Объем барабана	1000 мл
Загрузка шаровая	600–1300 г

Загрузка материала (в расчете на 1 барабан)	50–500 г
Материал барабанов	40Х13
Материал шаров	сталь ШХ15

Обработка в полупромышленной мельнице-активаторе проводилась в двухстадийном режиме. На первой стадии проводилась обработка в гексане, на второй – в эмульсии «ацетонитрил-гексан». Загрузка порошковой смеси алюминий – 95%, активированный уголь – 4%, коллоидный графит – 1% составляла 100 г, шаровая загрузка – 600 г шаров из сплава ШХ-15 диаметром 8 мм, скорость вращения барабанов 1878 об/мин. Продолжительность первой стадии помола составляла 15 и 30 мин, второй – от 15 до 30 минут с шагом в 5 минут. Полученные образцы подвергались сушке в течение 24 часов при температуре 25 °С.

2.2 Методы структурно-морфологических исследований

Электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Для оценки эволюции структуры и морфологии композиционных порошков в зависимости от продолжительности или среды обработки использовались методы электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Использовался электронный микроскоп JSM-6060LA (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного микроанализа. Энергия первичного электронного пучка составляла 15 кэВ, ток на образце – 1 нА, угол между поверхностью образца и детектором – 40°. При определении объемной концентрации элементов использовалась программа ZAF−коррекции. Для оценки качества внедрения газообразующих промоторов окисления в алюминиевую матрицу готовились металлографические шлифы из специального проводящего полимера (ООО «СИНЕРКОН», Россия) при помощи пресса Ferpress X1 и

шлифовально-полировального станка Ferpol 200 (оба ООО «СИНЕРКОН», Россия). Композиционные порошки смешивали с токопроводящим полимером и подвергали горячему прессованию при температуре 150 °C под давлением 10 МПа в течение 8 мин. Параметры прессования подбирались экспериментально. Полученные образцы обрабатывались с помощью шлифовальных дисков с зернистостью от P800 до P2500 с последующей окончательной полировкой алмазной суспензией с зернистостью 3 мкм на полировальном холсте.

Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Механическая обработка композиционных порошков в мельницах-активаторах сопровождается структурно-фазовыми превращениями, контроль которых проводился методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на установке Empyrean (Malvern Panalytical, Нидерланды) в диапазоне углов 15–90°. С помощью программных комплексов HighScore Plus и Profex определяли фазовый состав и микроструктурные параметры композиционных порошков, включающие содержание кристаллических фаз, размеры областей когерентного рассеяния и микродеформации. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия

Для установления фазового состава продуктов превращения и высокотемпературного окисления композиционных порошков использовалась высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия. Высокотемпературную дифрактометрию проводили на рентгеновском дифрактометре Empyrean (Malvern PanAnalytical, Нидерланды) с использованием высокотемпературной печи HTK-1200N (Anton Paar, Австрия). Измерения проводили по схеме Брегга-Брентано. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Лазерная гранулометрия

Эволюцию гранулометрического состава композиционных порошков в зависимости от продолжительности и среды обработки исследовали с помощью лазерного дифрактометрического анализатора WINTRAC 3000 (Jinan Winner Particle Instrument Co., Китай). в сухой ячейке.

Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Продолжительность и среда механической обработки оказывают существенное влияние на структурные свойства композиционных частиц. Понимание сорбционных процессов, протекающих во время механической обработки алюминия и графитизированного активированного угля, позволило сформулировать механизмы и закономерности влияния различных размольных сред на структурно-морфологические свойства композиционных порошков.

Измерения низкотемпературной адсорбции азота проводили на анализаторе пористой структуры ТОР-200 (Altamira Instruments, Китай). Структурные характеристики, такие как удельный объем микропор W_0 и эффективную полуширину микропор x_0, рассчитывали по уравнению Дубинина-Радушкевича [84]. Величину удельной поверхности S_{BET} рассчитывали по известному уравнению БЭТ [85]. Удельная площадь поверхности мезопор рассчитывалась по методу Киселева. Удельный объем мезопор рассчитывали, как разность $W_m = W_S - W_0$, где W_S – суммарный объем пор, г/см^3.

Измерение краевых углов смачивания

Для лучшего понимания механизмов взаимодействия частиц композиционного порошка с углеводородами, которое протекает во время механической обработки, необходимо было оценить смачиваемость и

определить значения дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии полученных композиционных порошков.

Оценка проводилась с помощью уравнения Уошберна и гипотезы Фоукса об аддитивности энергии многокомпонентной поверхности. Эксперименты проводились на специально собранной экспериментальной установке, схематично изображенной на рисунке 6.

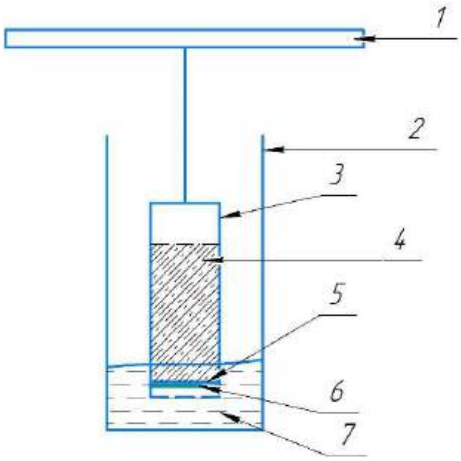


Рисунок 6 – Схематичное изображение экспериментальной установки: 1 – весы; 2 – лабораторный стакан; 3 – лабораторная пробирка с отверстиями внизу; 4 – исследуемый порошок; 5 – бумажный фильтр; 6 – полимерный фильтр; 7 – жидкость, в которую погружали пробирку

Чистые стеклянные пробирки – колонки диаметром 10 мм и высотой 90 мм имели три отверстия в нижней части, которые закрывались бумажным и полимерным фильтрами. Порошок упаковывали в колонки по 8 г в каждую, образуя столбик длиной 73 мм с одинаковой плотностью. После упаковки колонка подвешивалась снизу к электронным весам, подключенным к компьютеру. В экспериментах использовались пять легколетучих n-алканов: гексан, гептан, октан, нонан и декан (все марки «ХЧ», АО «ЭКОС-1», Россия). С помощью тонкой подводки стакан с тестируемой жидкостью подводился к пробирке и погружал нижнюю часть сосуда в жидкость, которая начинала впитываться. По мере впитывания жидкости автоматически фиксировался набранный вес и продолжительность эксперимента.

2.3 Термоаналитические методы исследования

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

Эффективность внедрения газообразующих промоторов в алюминиевую матрицу оценивали методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Кинетику окисления композиционных порошков изучали с помощью термического анализатора STA Jupiter 449 F3 (Netzsch, Германия) при стандартной скорости нагрева 20 °С/мин. Скорость нагрева была постоянной для всех исследуемых образцов. Кинетику превращения композиционных порошков исследовали в среде аргона.

Элементный CHNS-O анализ

Оценку содержания углеводородов, абсорбированных в порах активированного угля, внедренного в алюминиевую матрицу, проводили методом элементного CHNS-O анализа. Эксперименты проводились с помощью CHNS-O анализатора EMA 502 (Eurovector, Италия). Определение состава проб основано на методе Дюма – сжигании пробы образца в присутствии окислителя в токе инертного газа, например, гелия [86]. Образующиеся газообразные продукты подвергаются разделению методом газовой хроматографии. Эксперименты проводились с использованием детектора TCD при потоке кислорода – 400 мл/мин, потоке гелия 140 мл/мин, кислородный фактор составлял 2,5. Указанные параметры были подобраны экспериментально, исходя из расчета количества кислорода, необходимого для полного сгорания пробы композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит».

Хромато-масс-спектрометрия

Для определения состава размольной среды после механической обработки в настоящей работе использовали хромато-масс-спектрометр GCMS-TQ8040 (SHIMADZU, Япония). Для хроматографического разделения использовали капиллярную колонку RTx-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Хроматографическое разделение проводили в следующем режиме: температура инжектора 200 °C, скорость газа-носителя гелия 1,13 мл/мин. Режим программирования температуры: 40 °C – 1 минута – изотерма до 300 °C (8 °C/мин) – 300 °C – 2 минуты – изотерма; общее время анализа 35 мин. Стандартные масс-спектрометрические условия: температура источника ионов 200 °C, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, диапазон массовых чисел от 10 до 600 m/z. Идентификация осуществлялась с помощью программы библиотечного поиска NIST 23.

2.4 Выводы

Комплекс использовавшихся в работе аналитических методов позволяет на высоком уровне аттестовать основные характеристики исследуемых образцов. 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.

Глава 3. Обоснование рационального содержания промотора в составе композиционных порошков

Для обоснования рецептуры синтеза композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит» предварительно были проведены математические расчеты основных термодинамических характеристик исследуемых составов. С этой целью был использован программный комплекс «Terra», разработанный в МГТУ им. Н.Э. Баумана [87]. Программный комплекс позволяет моделировать предельные равновесные состояния при задании различных внешних условий и фиксированном исходном составе многокомпонентной среды. Комплекс «Terra» содержит обширную базу данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ и пригоден для исследования равновесных состояний широкого класса химических композиций. Предельное число химических элементов, из которых может состоять исследуемая система, равно пятидесяти; при этом количество газофазных компонентов в равновесном состоянии может достигать восьмисот. Количество конденсированных фаз в ходе одного расчета ограничено двумястами. При проведении расчетов для гетерогенных систем комплекс обеспечивает возможность использования моделей однокомпонентных несмешивающихся фаз и моделей конденсированных растворов. В комплекс включены программы «Rectangle» и «Triangle», предназначенные для построения двойных и тройных фазовых диаграмм соответственно.

В таблице 3 представлены результаты расчета термодинамических характеристик композиционных порошков с различным содержанием алюминия и активированного угля. Содержание коллоидного графита было фиксированным и составляло 1% масс. В соответствии с рецептурой измельчения в качестве стандартной теплоты сгорания углерода была использована теплота сгорания древесного активированного угля.

Таблица 3 – Основные характеристики композиционных наполнителей состава «алюминий-активированный уголь-графит»

Параметр \ ω(Al), % масс.	94	95	96	97
ω(Al)	0,940	0,950	0,960	0,970
ω(C)	0,060	0,050	0,040	0,030
ρ, кг/м^3	268,.340	2684,762	2688,192	2691,631
ν, дм^3/кг	0,373	0,372	0,372	0,372
Q_{O_2}, МДж/кг	31,156	31,138	31,120	31,106
Q_{O_2}, МДж/дм^3	83,539	83,598	83,657	83,726
$Q_{\text{возд}}$, МДж/кг	31,155	31,137	31,120	31,105
$Q_{\text{возд}}$, МДж/дм^3	83,537	83,597	83,656	83,723
$W_{\text{возд}}$, МДж/кг	11,161	11,133	11,104	11,076
$W_{\text{возд}}$, МДж/дм^3	29,925	29,889	29,850	29,813

В таблице приняты следующие обозначения:

ω(Al) – массовая доля алюминия;
ω(C) – массовая доля углерода;
ρ – плотность наполнителя;
ν – удельный объем;
Q_{O_2} – теплота сгорания в кислороде в расчете на единицу массы (МДж/кг) и объема (МДж/дм^3);
$Q_{\text{возд}}$ – теплота сгорания в воздухе в расчете на единицу массы (МДж/кг) и объема (МДж/дм^3);
$W_{\text{возд}}$ – условная работа расширения продуктов сгорания в воздухе в расчете на единицу массы (МДж/кг) и объема (МДж/дм^3), вычисленная при десятикратном увеличении объема продуктов

Из результатов предварительных математических расчетов следует, что при содержании газообразующего промотора от 3 до 6% масс. изменением энергетических характеристик композиционных порошков можно пренебречь. Хотя увеличение содержания активированного угля приводит к незначительному повышению теплоты сгорания, введение его в количестве более 3–4% масс. представляется нецелесообразным. На основании приведенных расчетов для проведения механохимических экспериментов была выбрана порошковая смесь в соотношении «95% алюминий–4% активированный уголь–1% коллоидный графит».

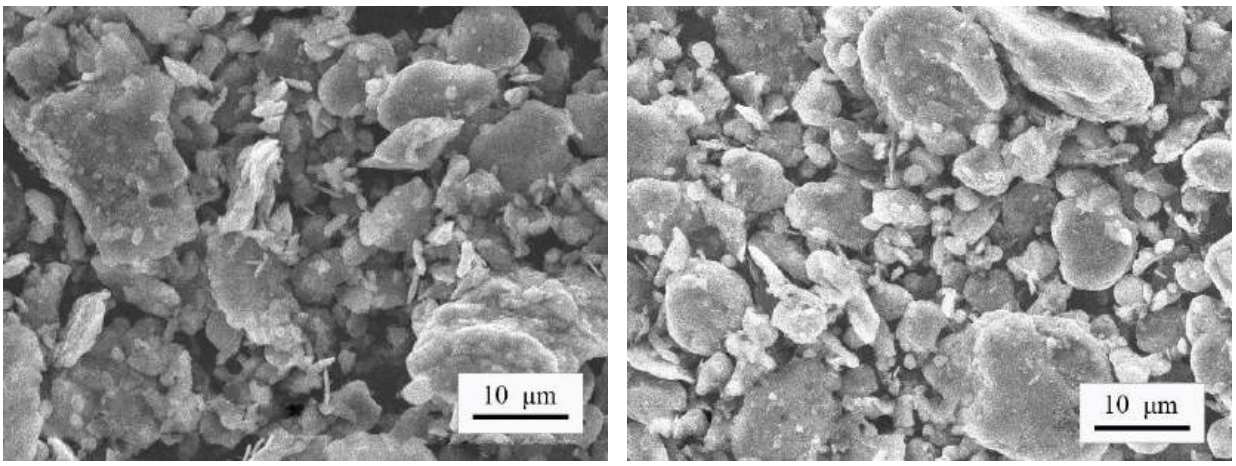
Глава 4. Результаты исследования композиционных порошков, изготовленных в растворах углеводородов

4.1 Эволюция структуры, морфологии и фракционного состава порошков в процессе механической обработки в среде гексана

В первую очередь исследовались композиционные порошки состава «алюминий – активированный уголь» и, для сравнения, «алюминий – коллоидный графит». Порошки изготавливались путем механической обработки смесей в мельнице-активаторе с различной продолжительностью обработки. В качестве размольной среды использовался гексан. Порошок с активированным углем представляет собой композит с близким к равномерному распределению высокодисперсных частиц угля в алюминиевой матрице. Во второй композиции коллоидный графит полностью покрывает поверхность частиц, средний размер которых в несколько раз меньше, чем в исходном порошке АСД-4. Структура и фракционный состав порошков «алюминий – коллоидный графит» обусловлены, очевидно, резким снижением интенсивности холодной сварки при графитизации исходного порошка алюминия.

Использование неграфитизированного угля позволяет увеличить интенсивность процесса «холодной сварки» и, как следствие, улучшить капсулирование угля в объеме композиционных частиц. С другой стороны, это влечет за собой увеличение содержания намола – загрязнения композиционных порошков продуктами износа мелющих тел и стенок барабанов. Поэтому дальнейшие эксперименты проводились с системой состава «алюминий-активированный уголь-графит».

На первом этапе работы была проведена механическая обработка смеси алюминия и графитизированного активированного угля в гексане при продолжительности синтеза 15 и 30 минут и при отношении массы порошковой загрузки к шаровой – 3:8. На рисунке 7 приведены электронные микрофотографии полученных составов.



(а) (б)

Рисунок 7 – Электронные микрофотографии проб композиционных порошков, изготовленных при продолжительности обработки 15 (а) и 30 (б) минут

Видно, что 15-минутная обработка приводит к формированию частиц преимущественно пластинчатой формы. Это свидетельствует об относительно низкой скорости фрагментации и, соответственно, о недостаточно интенсивном внедрении твердых высокодисперсных частиц угля в относительно крупные и пластинчатые частицы алюминия. Даже при 30-минутной обработке тенденция к образованию сильно анизометричных пластинчатых частиц сохраняется. Приведенные в таблице 4 результаты локального рентгеноспектрального микроанализа мало отличаются от спектра исходной смеси порошков, что также свидетельствует о низкой скорости внедрения угля в алюминий.

Таблица 4 – Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа композиционных порошков после обработки в чистом гексане

t, мин	ω_c, % масс.	ω_{Al}, % масс.
15	36,1	63,9
30	34,6	65,4

Для получения композиционных порошков с требуемыми свойствами режим изготовления нуждается в корректировке. Прежде всего, необходимо снизить загрузку порошковой смеси и увеличить шаровую.

Для этого на втором этапе была проведена механическая обработка смеси алюминия и графитизированного активированного угля в гексане при отношении массы порошковой загрузки к шаровой – 1:12.

Механическая обработка смеси порошков алюминия и графитизированного активированного угля в среде гексана сопровождается рядом взаимосвязанных процессов: пластической деформацией алюминия, разрушением хрупких частиц угля и абсорбцией в них компонентов размольной среды, внедрением твердых частиц угля в относительно пластичный алюминий, «холодной сваркой» и фрагментацией образующихся композиционных частиц.

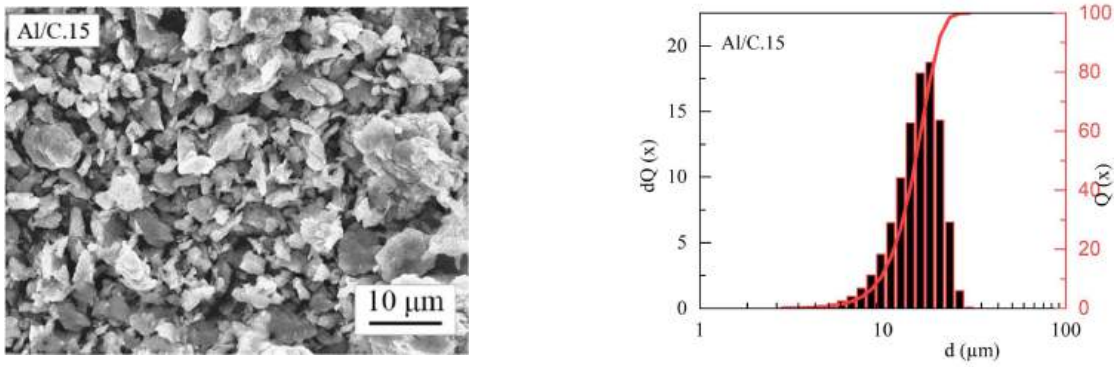
Подавляющее большинство частиц, полученных при обработке продолжительностью 15 мин, имеет анизометричную чешуйчатую форму и характерный объем, сопоставимый со средним объемом исходного порошка алюминия (рисунок 8а). Это, очевидно, свидетельствует о превалировании пластической деформации над процессами фрагментации и холодной сварки. Условное (кажущееся) содержание углерода (таблица 5), оцениваемое по данным локального рентгеноспектрального микроанализа, значительно превышает массовую долю углеродсодержащих компонентов исходной смеси даже в предположении о полном насыщении активированного угля гексаном.

Таблица 5 – Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа композиционных порошков после обработки в чистом гексане

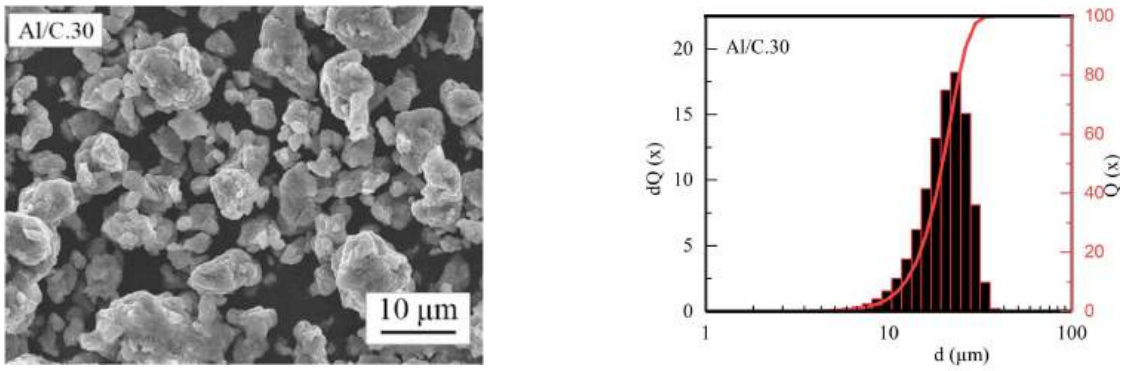
t, мин	ω_c, % масс.	ω_{Al}, % масс.
15	14,1	85,9
30	9,7	90,3
45	12,0	88,0

Последнее объясняется неоднородным распределением частиц угля в объеме композиционных частиц: частицы угля преимущественно локализованы в поверхностных слоях. Увеличение продолжительности обработки до 30 и 45 мин приводит к формированию значительно более крупных равноосных частиц (рисунок 8б, в) и увеличению кажущегося

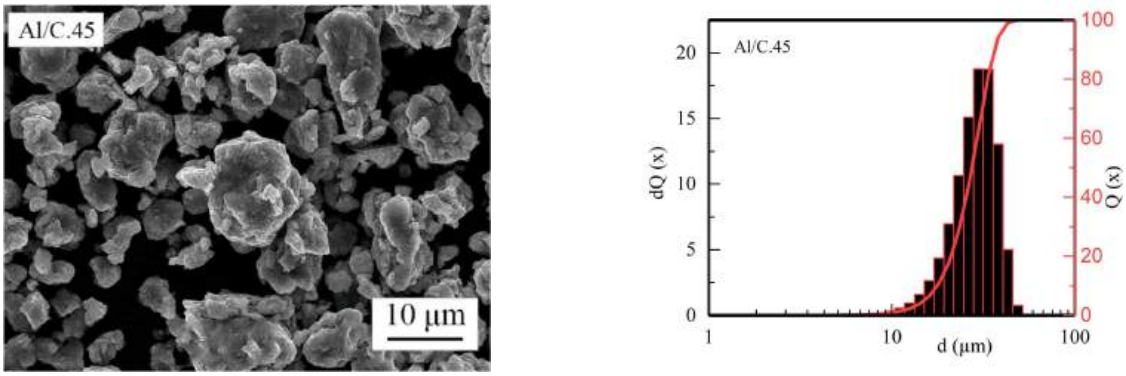
содержания углерода. При обработке продолжительностью 45 мин условное содержание углерода приближается к номинальному, что позволяет сделать вывод о более или менее равномерном распределении частиц по объему.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 8 – Электронные микрофотографии проб композиционных порошков и их распределение по размерам; обработка в течение 15 (а), 30 (б) и 45 (в) минут соответственно

Для исследования внутренней структуры частиц композиционного порошка был приготовлен металлографический шлиф. Микрофотографии

полученного образца представлены на рисунке 9. Светлая область на снимках соответствует алюминию, темные субмикронные вкрапления – графитизированному углю. Из полученных результатов можно сделать вывод, что обработка в течение 45 минут приводит к внедрению графитизированного угля не только в приповерхностные слои алюминия, но и в объем частицы.

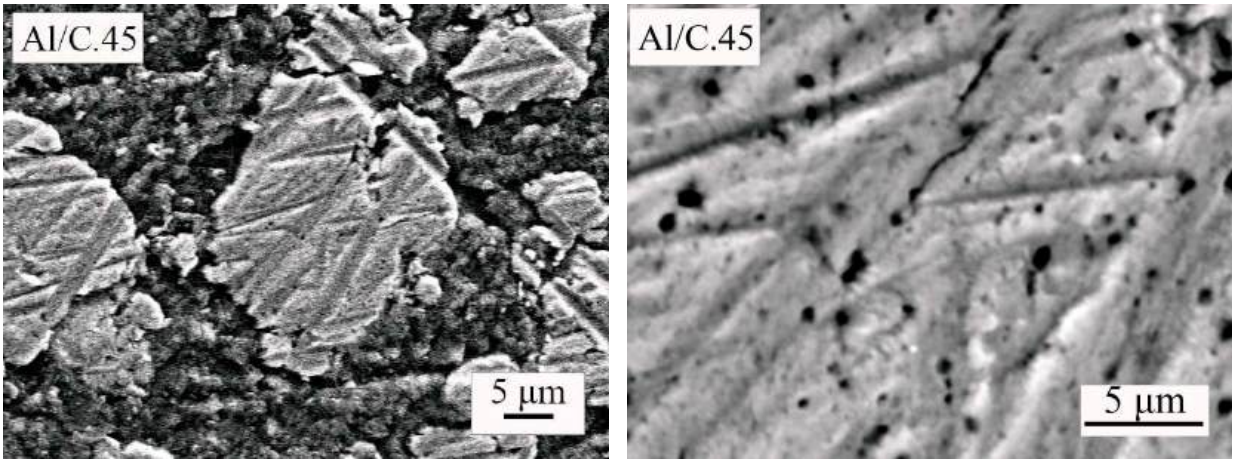


Рисунок 9 – Электронные микрофотографии металлографического шлифа композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит», изготовленного при 45-минутной обработке, после травления в аргоне

По данным рентгеновской дифрактометрии, карбидные фазы отсутствуют во всем диапазоне продолжительностей обработки. Уже при механической активации в течение 15 минут наблюдается значительная аморфизация введённого в состав графита, что видно по широкому гало на дифрактограммах в области 2θ=16-25° (рисунок 10). По мере увеличения продолжительности обработки с 15 до 45 минут имеет место уширение пиков алюминия, что свидетельствует о накоплении дефектов в кристаллической решетке.

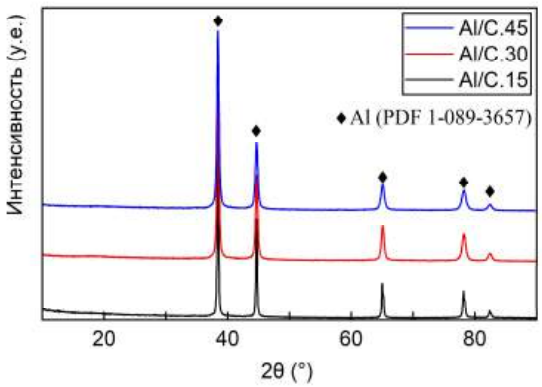


Рисунок 10 – Рентгеновские дифракционные картины композиционных порошков после 15, 30 и 45 минут обработки

Основные количественные результаты структурно-морфологических исследований представлены в таблице 6. Оценка средних размеров частиц полученных композиционных порошков выполнена методом лазерной гранулометрии.

При увеличении продолжительности механообработки с 15 до 30 минут наблюдается скачкообразное снижение размера области когерентного рассеяния с 148 нм до 58 нм. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки не приводит к существенному изменению ОКР – 41 нм при обработке в течение 45 минут. По мере увеличения накопленной механической энергии увеличиваются микродеформации второго рода – с 0,16% до 0,37%. Постоянная решетки при этом изменялась от 4,050 до 4,051 Å.

Таблица 6 – Основные структурно-морфологические характеристики композиционных порошков

t, мин	<d>, мкм	d_{10}, мкм	d_{90}, мкм	$S_{уд}$, $м^2/см^3$	$d_{окр}$, нм	a, Å	ε_{II}, %
15	14,9	9,6	20,0	0,35	148±2,3	4,050±0,001	0,16±0,01
30	19,5	12,3	26,4	0,28	58±1,4	4,050±0,001	0,27±0,01
45	29,0	17,7	36,3	0,20	41±1,0	4,051±0,001	0,37±0,01

В таблице 6 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 %;
$S_{уд}$ – удельная площадь поверхности;
$d_{окр}$ – размер ОКР алюминия;
a – постоянная решетки алюминия;
ε_{II} – микродеформации II рода

4.2 Эволюция структуры, морфологии и фракционного состава в процессе механической обработки в растворах SPAN-80 и парафина

Эксперименты по механической обработке смесей порошков алюминия и графитизированного угля в размольных средах, содержащих 1,0%, 3,0% и 7,5% масс. ПАВ SPAN-80 с добавкой 2% масс. парафина, выполнены с использованием лабораторной мельницы «АГО-2У» при продолжительности 12 мин.

Структура и морфология композиционных частиц слабо зависят от содержания SPAN-80 в размольной среде, что видно на электронных микрофотографиях, представленных на рисунке 11. Вне зависимости от концентрации SPAN-80, частицы композиционных порошков имеют преимущественно пластинчатую форму, причем продольные размеры большинства частиц в 3-4 раза превышают их толщину. При концентрации ПАВ 1, 3 и 7,5% средние продольные размеры составляют соответственно 10, 13 и 26 мкм, а средняя толщина – 6, 3 и 6 мкм. Удельная площадь поверхности композиционных порошков составляет 1,3-1,5 $м^2/см^3$, а характерный объем частиц в 4-6 раз больше, чем у исходного порошка алюминия. Последнее указывает на существенную роль холодной сварки в формировании фракционного состава композиционных порошков.

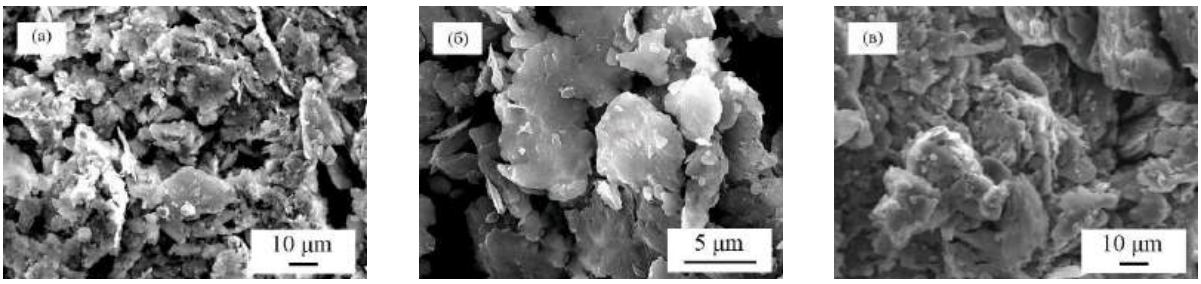


Рисунок 11 – Электронные микрофотографии проб композиционных порошков, приготовленных при $C_{пав}$=1% (а), $C_{пав}$=3% (б), $C_{пав}$=7,5% (в) (масс.)

По данным рентгеноспектрального микроанализа приповерхностные слои композиционных частиц содержат вкрапления частиц угля. Частицы угля субмикронных размеров оказываются внедренными и во внутренний объем композиционных частиц, однако их объемная доля невелика.

Дифрактометрические исследования композиционных порошков показали, что активированный уголь и графит находятся в рентгеноаморфном состоянии, кристаллические карбиды отсутствуют. В процессе сушки на поверхности частиц образуется адсорбционный слой, содержащий SPAN-80 и кристаллизованный парафин. В отличие от постоянства структуры и морфологии частиц, толщина этого слоя существенно увеличивается с увеличением $C_{пав}$. Это подтверждается появлением пика кристаллического парафина на дифрактограммах, представленных на рисунках 12а, б, а также увеличением потери массы образцов с повышением $C_{пав}$ во время нагрева в диапазоне температур 200-500 °C (см. п.4.4).

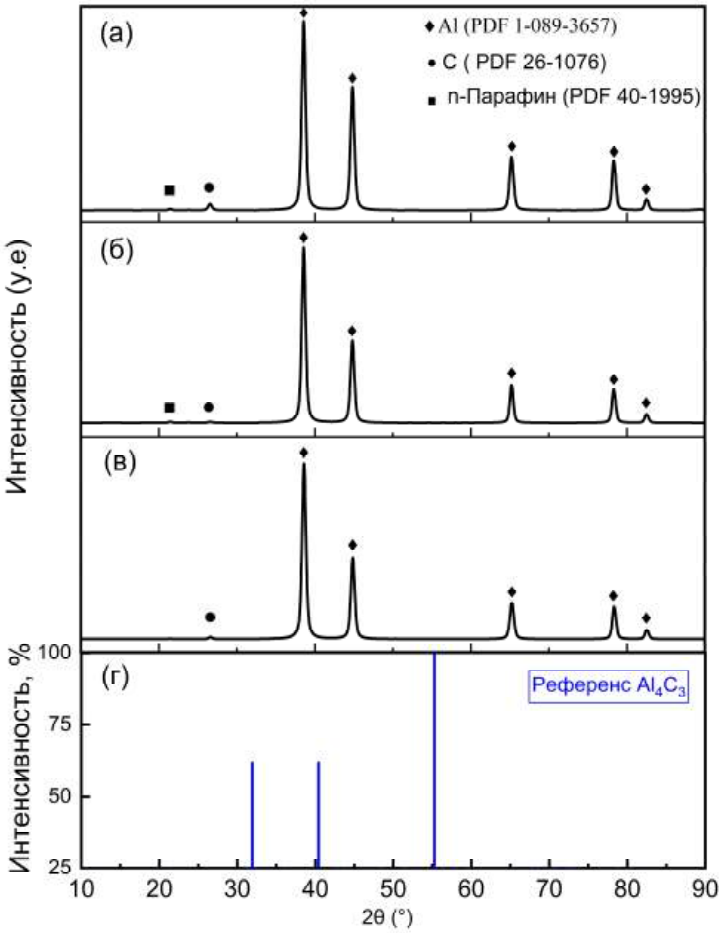


Рисунок 12 – Рентгеновские дифракционные картины композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит», приготовленных при $C_{пав}$=7,5% (а), $C_{пав}$=3% (б), $C_{пав}$=1% (в) масс. Референс Al_4C_3 соответствует картине (г)

Увеличение толщины адсорбционного слоя с увеличением $C_{пав}$ подтверждается и данными локального рентгеноспектрального микроанализа образцов, представленными в таблице 7. Хотя эти данные не могут быть использованы для количественной оценки, тем не менее, они дают возможность качественно оценить влияние концентрации SPAN-80 на эволюцию состава образцов.

Таблица 7 – Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа композиционных порошков после обработки в растворах

$C_{пав}$, %	ω_c, % масс.	ω_{Al}, % масс.
1,0	23,2	76,8

3,0	30,3	69,7
7,5	32,8	67,2

В таблице 8 суммированы основные количественные результаты структурно-морфологических исследований композиционных порошков, обработанных в растворах SPAN-80.

Таблица 8 – Основные структурно-морфологические характеристики композиционных порошков

t, мин	$C_{пав}$, %	h, мкм	L, мкм	$S_{уд}$, $м^2/см^3$	$d_{окр}$, нм	a, Å	ε_{II}, %
12	1,0	6±1	10±2	1,43	43,7±0,6	4,050±0,001	0,14±0,01
12	3,0	3±1	13±2	1,35	66,4±1,7	4,051±0,001	0,15±0,01
12	7,5	6±1	26±1	1,54	72,0±1,9	4,051±0,001	0,08±0,01

В таблице 8 приняты следующие обозначения:

t – продолжительность обработки;
$C_{пав}$ – 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

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 с ростом концентрации снижаются уровень механических напряжений и микродеформации второго рода, а размер кристаллитов возрастает.

Формирование структуры и морфологии композиционных порошков, как уже отмечалось, является следствием нескольких взаимосвязанных процессов, связанных с дроблением и внедрением твердых фрагментов активированного угля в пластичный алюминий, пластической деформацией, фрагментацией и холодной сваркой композиционных частиц. Обработка порошковых смесей неизбежно сопровождается абсорбцией углеводородов в

порах активированного угля. Для оценки насыщения были выполнены эксперименты по механической обработке порошков активированного угля и определению уровня термодесорбции углеводородов. Порошки обрабатывались в том же режиме, что и порошковые смеси, после чего определялись фракционный состав и масса, потерянная при нагревании проб. Полученные результаты представлены на рисунках 13 и 14.

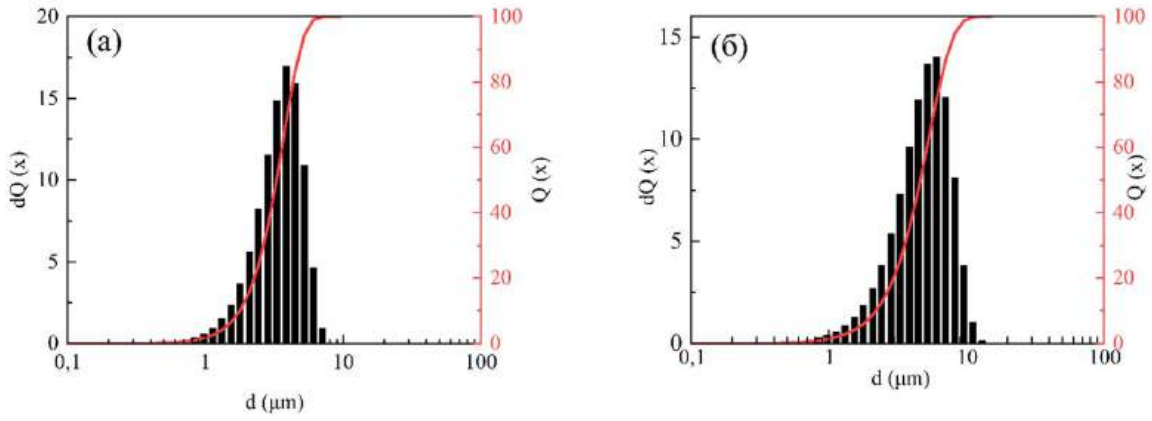


Рисунок 13 – Интегральное и дифференциальное распределение относительного числа (доли) частиц активированного угля, изготовленных при $C_{пав}$=1% (а) и $C_{пав}$=3% (б) (масс.)

Можно заключить, что степень насыщения порошков активированного угля углеводородами значительно меньше предельной, причем графитизация не оказывает сильного влияния на степень насыщения. Частицы активированного угля могут быть локализованы в объеме и в приповерхностных слоях композиционных частиц. Объемная доля частиц активированного угля, размер которых меньше характерной толщины композиционных частиц, мала. Соответственно, следует ожидать низкое объемное содержание частиц активированного угля, локализованных во внутреннем объеме композиционных частиц.

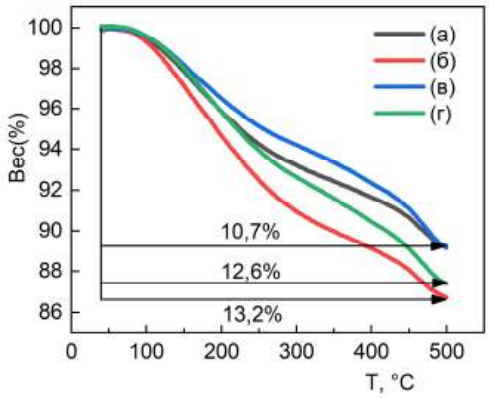


Рисунок 14 – Температурные зависимости потери массы активированного угля: а) графитизированный, $C_{пав}$=1%; б) неграфитизированный, $C_{пав}$=1%; в) графитизированный, $C_{пав}$=3%; г) неграфитизированный, $C_{пав}$=3%. Нагревание в атмосфере аргона

4.3 Смачиваемость и поверхностная энергия композиционных порошков

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 том числе эмульсионной, для получения композиционных порошков, с другой – позволяет оценить возможность и целесообразность изготовления энергетических материалов с применением литьевых технологий.

Как было сказано ранее, применение композиционных порошков, обладающих высокой скоростью и полнотой сгорания в окислительных средах, ограничено рядом трудностей, среди которых необходимость обеспечения химической совместимости с материалами матриц, рациональной морфологии и фракционного состава порошков.

Выявление закономерностей, связанных с изменением смачиваемости и, как следствие, свободной поверхностной энергии полученных композиционных порошков, позволяет управлять структурно-

морфологическими свойствами с целью получения композиционных порошков с заданной формой частиц.

Как известно, определение значений поверхностной энергии порошковых материалов сопряжено со значительными трудностями, связанными со сложностью определения контактного угла на неравномерной, пористой поверхности композиционных порошков. На сегодняшний день существует ряд косвенных методов, позволяющих оценить значение свободной поверхностной энергии порошковых материалов, однако точность определения существенно зависит от выбранного метода и введенных допущений. Наиболее распространенным и легко выполнимым методом является метод капиллярного подъема, основанный на измерении скорости впитывания тестовых жидкостей в пористые слои порошкового материала.

Метод основан на уравнении Уошберна, связывающим контактный угол со скоростью впитывания смачивающей жидкости в порошок [88]. Основное уравнение можно записать:

$$h^2 = \frac{tR_{эф}\gamma_l\cos\vartheta}{2\eta} \tag{4}$$

где h – высота подъема жидкости, t – время пропитки, η – вязкость жидкости, γ_l – поверхностное натяжение жидкости, θ – краевой угол между частицами порошка и жидкостью, $R_{эф}$ – эффективный радиус капилляров, определяющих пористость порошка.

Примем, что масса впитавшейся жидкости пропорциональна высоте подъема. Тогда имеем:

$$\frac{m^2}{\rho^2}\frac{\eta}{t} = C\gamma_l\cos\vartheta \tag{5}$$

где C – константа, включающая в себя геометрический фактор порошка.

Ключевое значение для определения геометрического фактора заключается в поиске жидкости, которая полностью смачивает исследуемый порошок. Зачастую это проблематично, поэтому в работе использовали модифицированное уравнение Уошберна и формулы для расчета работы адгезии по Фоуксу [89,90].

Согласно гипотезе Фоукса, поверхностная энергия твердой поверхности представляет собой сумму сил, действующих на каждый компонент. При использовании тестовых жидкостей – насыщенных углеводородов – основными являются дисперсионные силы. По мере впитывания жидкостей в капилляр совершается работа адгезии, приводящая к разделению конденсированных фаз.

Тогда справедливо равенство: работа подъема жидкости по Уошберну ($\gamma_l \cos\vartheta dh$) равна работе адгезии по Фоуксу ($2\sqrt{\gamma_l \gamma_s^d} dA$). Силой гравитации можно пренебречь [91]. Учитывая, что высота подъема жидкости по капилляру (dh) будет пропорциональна площади смачивающей поверхности (dA), имеем:

$$\gamma_l \cos\vartheta dh \approx 2\sqrt{\gamma_l \gamma_s^d} dA \qquad (6)$$

где ϑ – эффективный контактный угол смачивания порошка, γ_l и γ_s^d – поверхностное натяжение жидкости и дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергии твердого тела.

После интегрирования уравнения (6) получаем:

$$\gamma_l \cos\vartheta = C_1 \sqrt{\gamma_l \gamma_s^d} + I \qquad (7)$$

Подставив получившееся уравнение в выражение (5), записываем:

$$\frac{m^2}{\rho^2} \frac{\eta}{t} = k\sqrt{\gamma_l} + I \qquad (8)$$

где k – размерный коэффициент, определяющий физические и геометрические характеристики порошка.

Предположим, что существует алкан с коэффициентом поверхностного натяжения γ_l^0, для которого подъемная сила равна нулю в момент касания жидкости поверхности порошка:

$$\frac{m^2}{\rho^2}\frac{\eta}{t}=0 \tag{9}$$

Отсутствие впитывания в этом случае означает, что свободная поверхностная энергия порошка γ_s^d эквивалентна поверхностной энергии данного алкана – то есть наблюдается сродство поверхности твердой частицы порошка и используемой жидкости.

Тогда при полном заполнении пор порошка жидкостью с учетом его геометрических и физических свойств (то есть коэффициента k) поверхностную энергию порошка можно определить из соотношения:

$$\gamma_s^d=k\gamma_l^0 \tag{10}$$

С учетом нулевой подъемной силы и на основании уравнения (8), получаем следующее выражение:

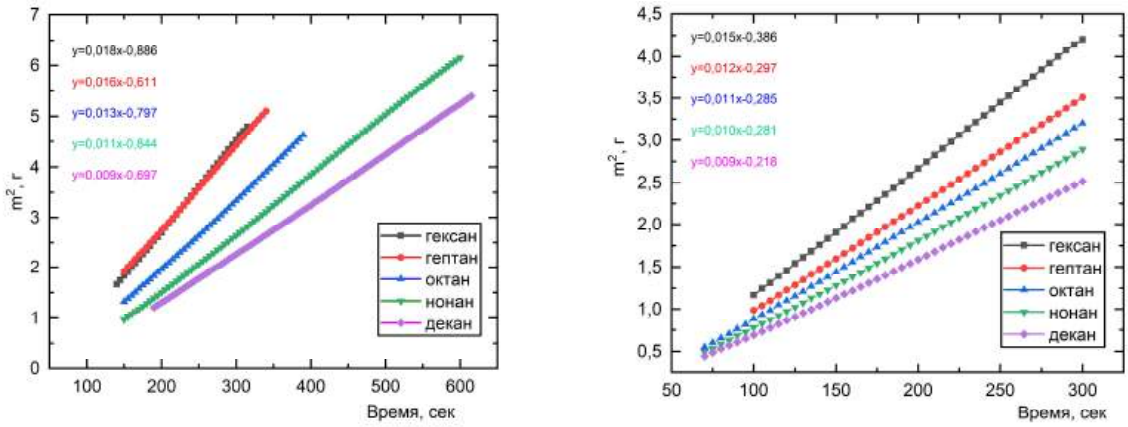
$$\gamma_l^0=I^2/k^2 \tag{11}$$

Запишем уравнение для дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии композиционного порошка:

$$\gamma_s^d=I^2/k \tag{12}$$

Полученное соотношение позволяет оценить дисперсионную составляющую свободной поверхностной энергии композиционных порошков без необходимости измерения контактных углов смачивания.

На рисунке 15 представлены экспериментальные зависимости скоростей впитывания тестовых алканов в капилляры для исходного алюминиевого порошка и композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит», активированного в течение 30 минут.



(а) (б)

Рисунок 15 – Зависимость скорости впитывания алканов в капилляры, заполненные алюминиевым порошком АСД-4 (а) и композиционным порошком «алюминий-активированный уголь-графит» (б)

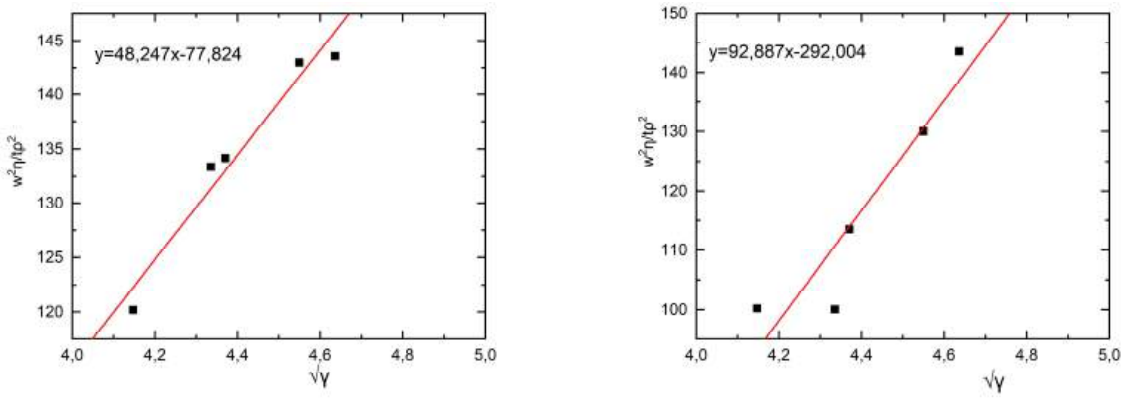
Для получения линейной зависимости исключали начальный участок кривой, соответствующий этапу погружения капилляра в тестовую жидкость, и конечный участок – когда силы гравитации становятся доминирующими над капиллярными и процесс впитывания жидкости прекращается.

Значения скоростей впитывания, рассчитанные по углу наклона линейных участков кривых, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Экспериментальные значения скоростей впитывания тестовых жидкостей в капилляры с исследуемыми алюминиевыми порошками

Алюминий АСД-4		Композиционный порошок	
Алканы	Скорость (k)	Алканы	Скорость (k)
Гексан (n-C_6)	0,018	Гексан (n-C_6)	0,015
Гептан (n-C_7)	0,016	Гептан (n-C_7)	0,012
Октан (n-C_8)	0,013	Октан (n-C_8)	0,011
Нонан (n-C_9)	0,011	Нонан (n-C_9)	0,010
Декан (n-C_{10})	0,009	Декан (n-C_{10})	0,009

Для определения дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии алюминиевых порошков построены экспериментальные зависимости величины $\frac{w^2\eta}{\rho^2 t}$ от $\sqrt{\gamma_l}$ для пяти тестовых алканов – они представлены на рисунке 16.



(а) (б)

Рисунок 16 – Зависимость величины $\frac{w^2\eta}{\rho^2 t}$ от $\sqrt{\gamma_l}$ для исходного алюминия (АСД-4) (а) и композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит», полученного после 30-минутной обработки (б)

Установлено, что дисперсионная компонента свободной поверхностной энергии составляет: для исходного алюминиевого порошка – 125 мДж/м^2, для композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит» – 917 мДж/м^2.

Значительное увеличение значения дисперсионной компоненты для композиционного порошка по сравнению с исходным алюминием обусловлено чрезвычайно развитой и шероховатой поверхностью, сформированной под действием высоких механических нагрузок в ходе механической обработки. Это наглядно демонстрируют микрофотографии, представленные на рисунке 8 (см. п. 4.1).

Полученные экспериментальные значения носят относительный характер и зависят от выбранной методики определения дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии, однако они полезны для

понимания процессов смачивания, протекающих при получении композиционных порошков в различных поверхностно-активных средах.

Несмотря на относительный характер полученных значений, представленный метод является перспективным для оценки дисперсионной компоненты свободной поверхностной энергии порошков ввиду отсутствия прямых методов измерения контактных углов смачивания для материалов с развитой поверхностью и частицами неправильной формы.

4.4 Кинетика высокотемпературного окисления

Для выяснения влияния активации на реакционную способность алюминия в процессе высокотемпературного окисления проведены термоаналитические исследования. На рисунке 17 представлены ТГА/ДСК – кривые высокотемпературного окисления композиционных порошков состава «алюминий-активированный уголь» и, для сравнения, «алюминий-коллоидный графит», изготовленные при оптимальном режиме обработки в течение 45 минут в гексане.

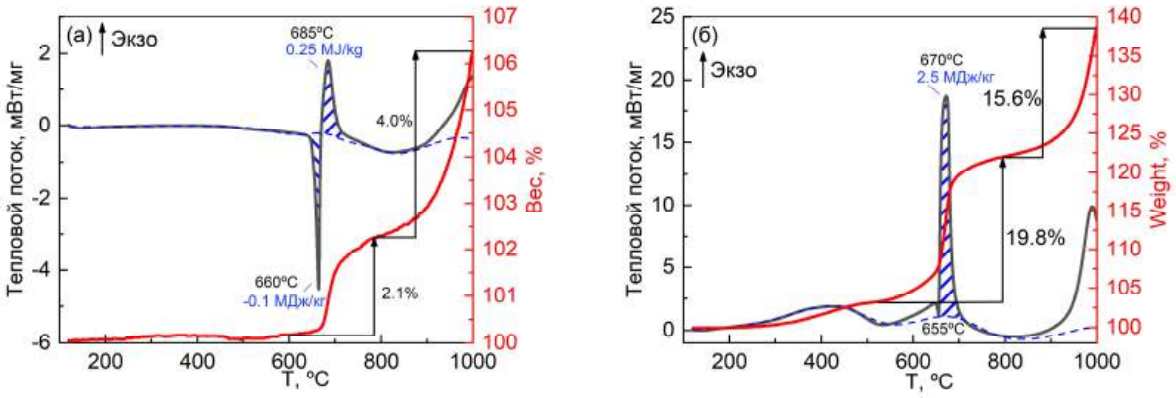


Рисунок 17 – ТГА/ДСК – кривые окисления композиционного порошка «алюминий-коллоидный графит» (а) и композиционного порошка «алюминий-активированный уголь» (б). Композиционные порошки получены после обработки в гексане в течение 45 минут

При прогреве порошковой пробы «алюминий-графит» на воздухе со скоростью 20 °С/мин до 790 °С увеличение веса образца за счет образования оксида составило 2,1 %. Это обусловлено структурой графитизированного порошка – слой графита на поверхности частиц окисляется независимо и существенно не влияет на скорость окисления алюминия. Следует отметить, что температура начала интенсивного окисления графита (с образованием газофазных продуктов) составляет около 400 °С, а температура перехода в режим быстрого горения лежит в диапазоне 580–680 °С.

Высокотемпературное окисление образцов «алюминий-активированный уголь» протекает качественно иначе. В тех же условиях испытаний прирост массы превышает 19%, а тепловыделение в области выраженного экзотермического пика – более 2,5 МДж/кг. При этом процесс интенсивного окисления начинается при температуре ниже точки плавления алюминия. Вероятно, причиной служит низкая температура воспламенения аморфного углерода – 300–500 °С. Полученные данные свидетельствуют о возможности радикально повысить скорость предпламенного окисления алюминия путем внедрения в него субмикронных частиц как активированного угля, так и графита.

Термоаналитические исследования композиционных порошков, содержащих графитизированный активированный уголь, выявили многократное увеличение скорости высокотемпературного окисления по сравнению с исходным алюминием АСД-4. На рисунке 18 представлены ТГА/ДСК – кривые исходного порошка и композиционных порошков, обработанных в чистом гексане.

При нагреве со скоростью 20 °С/мин в интервале температур от 20 до 700 °С прирост массы образцов «алюминий-активированный уголь-графит» составил 6,8%. В идентичных условиях привес исходного порошка алюминия АСД-4 составил 2,3%, что практически в три раза меньше, чем у композиционного порошка. Для композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит» характерно появление узкого интенсивного

экзотермического пика в послеплавильной области. Так, для образцов, полученных при 45-минутной обработке, энергетический выход достигает 0,53 МДж/кг, что более чем в 7,5 раз превышает значение энергетического выхода для исходного алюминия. Кроме того, в диапазоне 400–600 °С при нагреве композиционных порошков наблюдается небольшой широкий экзотермический пик. Он, очевидно, обусловлен выгоранием абсорбированного гексана и приповерхностного углерода.

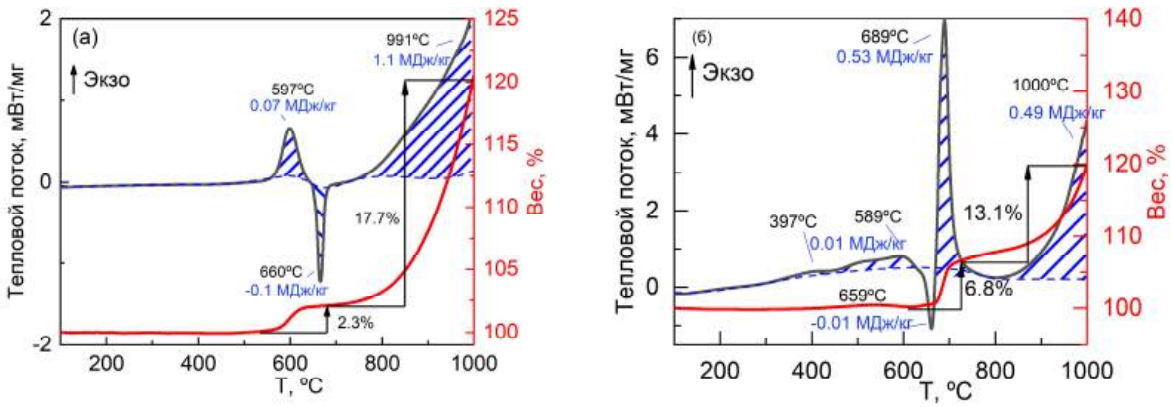


Рисунок 18 – ТГА/ДСК – кривые окисления исходного алюминия (а) и композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит» (б), полученного после обработки в гексане в течение 45 минут

Особый интерес представляют результаты ТГА/ДСК – исследований высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков, обработанных в растворах SPAN-80 (рисунок 19).

В температурном диапазоне 250–500 °С для всех исследованных композиционных порошков наблюдается широкий экзотермический пик, сопровождающийся потерей массы. Величина теплового эффекта и степень потери массы возрастают с увеличением концентрации ПАВ ($C_{пав}$). Тепловыделение в этой области также обусловлено выгоранием углеводородных компонентов и свидетельствует о значительном увеличении их содержания в образцах, изготовленных в среде с повышенной концентрацией SPAN-80.

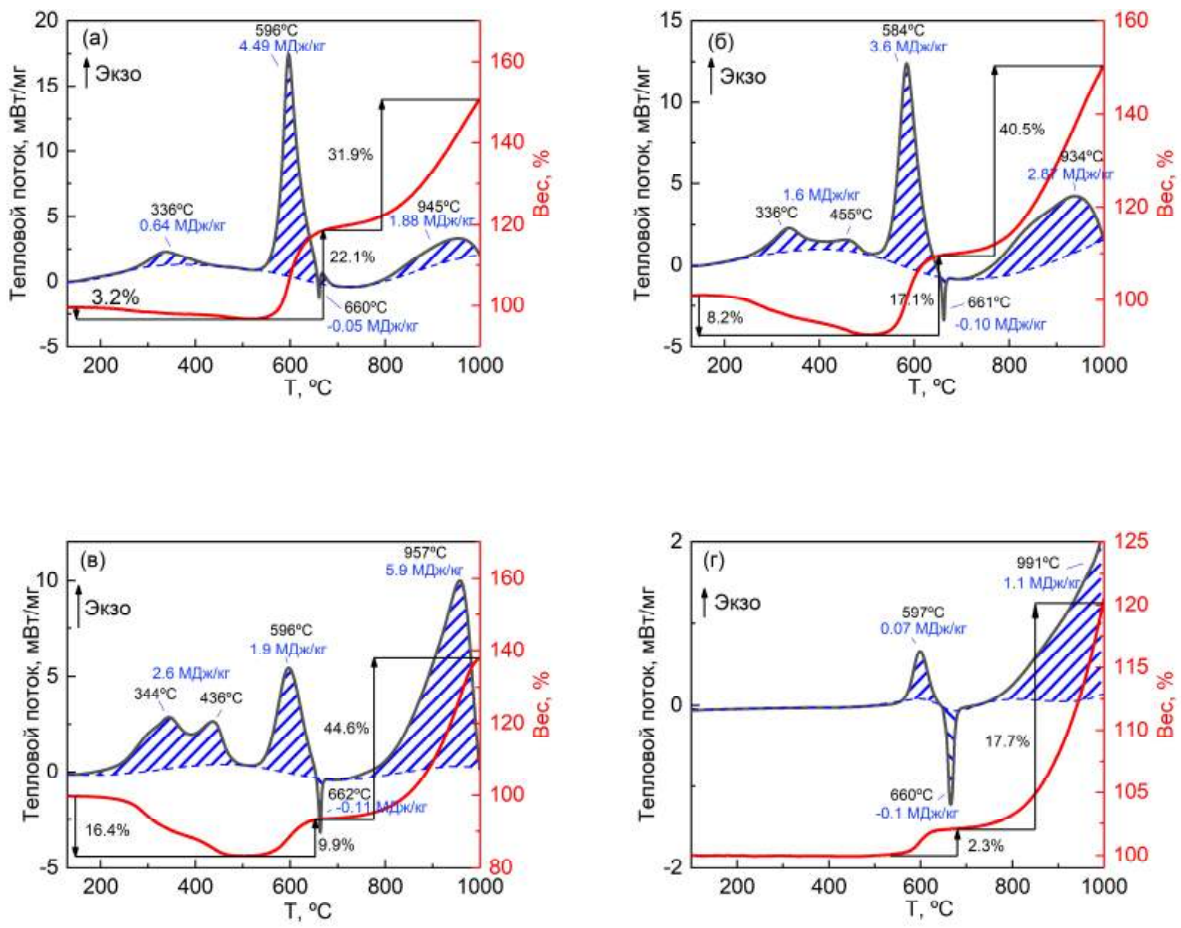


Рисунок 19 – ТГА/ДСК – кривые образцов, полученных при 12-минутной обработке в растворах с различным содержанием ПАВ: $C_{пав}$=1% (а), $C_{пав}$=3% (б), $C_{пав}$=7,5% (в) и исходного порошка алюминия (г)

Раздвоение пика для образцов $C_{пав}$=3% и $C_{пав}$=7,5% (рисунок 19 б, в) объясняется значительно более низким давлением паров и более высокой температурой воспламенения SPAN-80 по сравнению с парафином. Сопоставление данных по термодесорбции от активированного угля, представленных на рисунке 14 и данных ТГА, представленных на рисунке 19, позволяет сделать вывод, что основная масса парафина и SPAN-80 локализована на поверхности композиционных частиц. Масса углеводородов, сорбированных в частицах угля, не превышает 1% от общей массы порошков, тогда как потеря массы за счет выгорания составляет от 3,2% при $C_{пав}$=1% до 16,4% при $C_{пав}$=7,5%.

Интенсивное окисление алюминия начинается при температуре около 520 °С и протекает в две стадии. Низкотемпературный пик имеет максимум приблизительно при 600 °С, что совпадает с температурой максимума скорости увеличения массы образцов. Тепловые эффекты и привес композиционных порошков многократно превышают соответствующие значения для исходного порошка алюминия. При этом и тепловыделение, и привес значительно снижаются с увеличением концентрации ПАВ ($C_{пав}$). Причины повышенной реакционной способности алюминия в составе полученных композиционных порошков будут обсуждены в Главе 6.

Основные результаты термоаналитических исследований, а также оценки массового отношения окисленного алюминия к массе алюминия в исходных образцах суммированы в таблице 10.

Таблица 10 – Основные результаты термоаналитических исследований композиционных порошков

$C_{пав}$ (%)	m_0 (%)	Q_0 (МДж/кг)	T_1 (°С)	m_1 (%)	$m^{(1)}_{Al}$ (%)	T_2 (°С)	m_2 (%)	$m^{(2)}_{Al}$ (%)	$m^{(w)}_{Al}$ (%)
0	–	–	597	2,3	2,6	–	17,7	19,9	22,5
1,0	-3,2	0,64	596	22,1	26,2	945	31,9	37,8	64,0
3,0	-8,2	1,60	584	17,1	20,2	934	40,5	48,0	68,2
7,5	-16,4	2,60	596	9,9	11,7	957	44,6	52,8	64,5

В таблице 10 приняты следующие обозначения:

m_0 – потеря массы образца в результате выгорания углеводородных компонентов;
Q_0 – тепло, выделяющееся при сгорании углеводородных компонентов;
T_1 и T_2 – температуры максимума первой и второй стадиях окисления;
m_1 и m_2 – прирост массы на первой и второй стадиях окисления по отношению к массе образца после сжигания углеводородных компонентов;
$m^{(1)}_{Al}$ и $m^{(2)}_{Al}$ – относительная масса алюминия, окисленного на первой и второй стадиях;
$m^{(w)}_{Al}$ – относительная масса алюминия, окисленного в диапазоне температур 20–1000°С

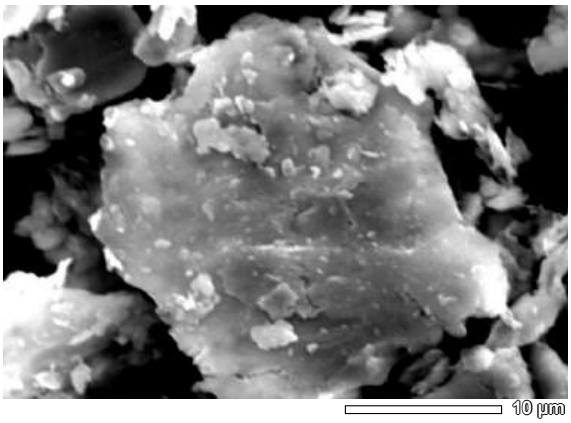
Из приведенных в таблице 10 данных видно, что скорость окисления алюминия в составе композиционных порошков многократно превосходит скорость окисления исходного порошка алюминия: скорость окисления на первой стадии больше в 4,5–9,6 раз, на второй – в 1,8–2,5 раза, относительная масса алюминия, окисленного в интервале температур 20–1000 °С в 2,8–3,0 раз выше.

Таким образом, механическая обработка порошка алюминия с небольшой добавкой графитизированного активированного угля в углеводородной размольной среде обеспечивает значительное повышение его реакционной способности в процессах высокотемпературного окисления. Для наглядности ключевые показатели высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков, полученных после обработки в растворах SPAN-80, представлены в Приложении А.

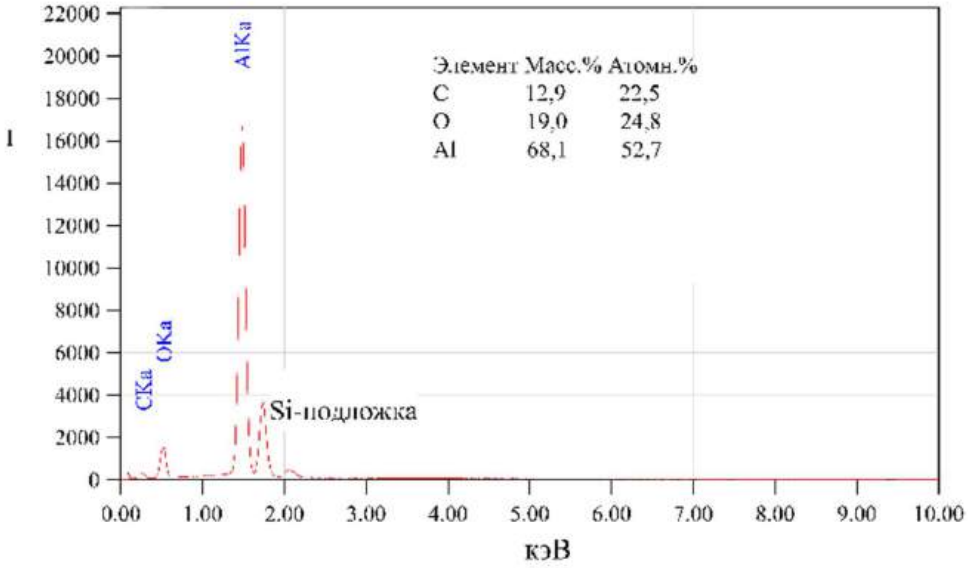
4.5 Результаты высокотемпературной дифрактометрии

Повышение реакционной способности алюминия в составе полученных композиционных порошков является следствием нарушения защитных свойств оксидных пленок, образующихся в процессе окисления. Как отмечалось ранее, механическая обработка алюминия и графитизированного активированного угля в растворах SPAN-80 способствует внедрению угля, насыщенного углеводородами, преимущественно в приповерхностные слои алюминия. На первой стадии окисления – вплоть до температуры плавления алюминия – активированный уголь и графит практически не реагируют с кислородом.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа продуктов окисления образцов, «замороженных» при Т=600 °С (рисунок 20), содержание углерода несколько выше, чем в исходных образцах.



(а)



(б)

Рисунок 20 – Электронная микрофотография продуктов окисления композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит», приготовленного при $C_{пав}$=1%; продукты «заморожены» при 600 °С (а) и результаты рентгеноспектрального микроанализа пробы (б)

Разумеется, содержание углерода в продуктах окисления не может превышать его содержание в исходных порошках. Кажущееся увеличение обусловлено неполным сгоранием углеводородных компонентов и образованием компактного слоя сажи на поверхности частиц. Следует

учитывать, что адиабатическая температура сгорания углеводородов значительно превышает 600 °С, поэтому неполное сгорание с образованием сажи представляется закономерным.

Образование слоя сажи на поверхности частиц приводит к снижению скорости окисления и, как следствие, к уменьшению привеса образцов, изготовленных при повышенных концентрациях SPAN-80. Пористый слой сажи способен влиять на кинетические параметры высокотемпературного окисления алюминия по следующим причинам. Во-первых, прирост массы за счет окисления алюминия учитывается относительно значения, уже включающего массу сажи. Соответственно, чем больше содержание сажи в начале интенсивного окисления, тем ниже относительный прирост массы. Во-вторых, адсорбция сажи уменьшает свободную площадь поверхности алюминия и тем самым снижает скорость его окисления.

По данным рентгеновской дифрактометрии, на первой стадии окисления кристаллический карбид алюминия не образуется. Для определения температуры начала формирования карбида проведена высокотемпературная дифрактометрия в инертной атмосфере. Установлено, что образование кристаллического Al_4C_3 происходит в интервале температур от 660 до 720–740 °С (рисунок 21 б). Пример термограммы прогрева композиционного порошка в атмосфере аргона приведен на рисунке 21 а.

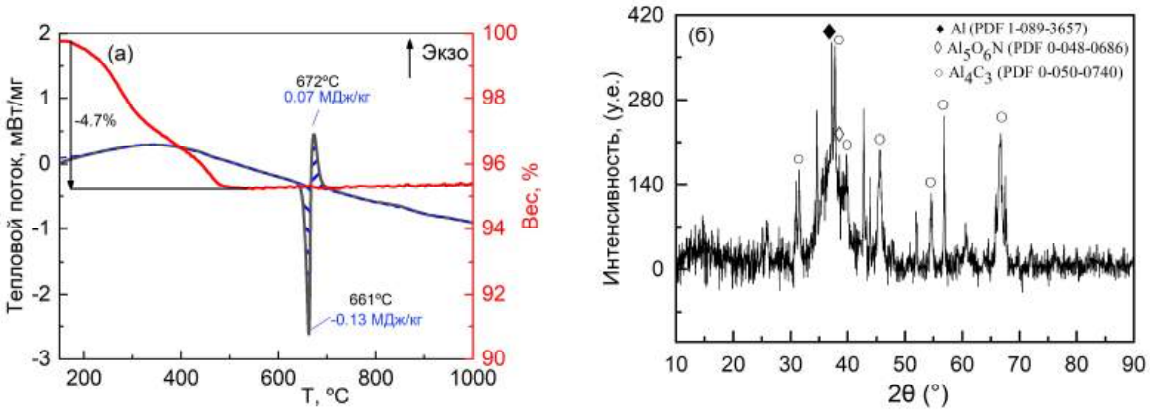


Рисунок 21 – ТГА/ДСК – кривые композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит», приготовленного при $C_{пав}$=1% (а) и дифракционная картина композиционного порошка, полученного при нагревании до 700 °С в атмосфере аргона (б)

Причины высокой скорости окисления композиционных порошков на первой стадии, по-видимому, заключаются в следующем. После термодесорбции углеводородов из углеродных частиц, внедренных в поверхностные слои композита, межфазная граница «алюминий-пористый углерод» в объеме композиционных порошков оказывается открытой для доступа кислорода. Объемный эффект формирования оксида на этой границе вызывает появление сжимающего напряжения в объеме частицы и приводит к значительному увеличению растягивающего напряжения в оксидных пленках [92]. Аналогичный эффект должен реализовываться и при десорбции углеводородов из углеродных частиц, инкапсулированных в объеме.

Вне зависимости от величины $C_{пав}$, вторая стадия окисления композиционных порошков начинается при T≈700°С, а максимальная скорость тепловыделения достигается при T≈950 °С. Как и на первой стадии, в интервале температур 700–1000 °С показатели тепловыделения и прироста массы образцов существенно превышают соответствующие значения для исходного порошка алюминия. Анализ состава продуктов окисления, образующихся при температурах 750 °С и 1000 °С (рисунок 22), показал отсутствие углеродсодержащих компонентов.

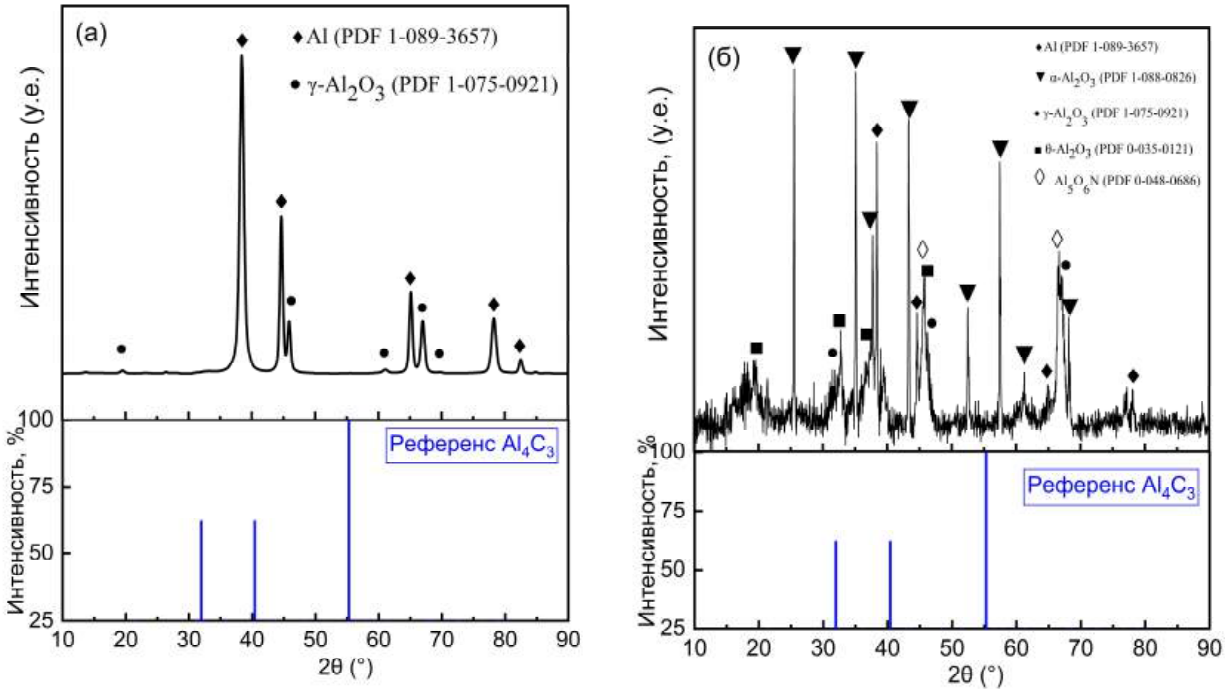


Рисунок 22 – Дифракционная картина продуктов превращения композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит, приготовленного при $C_{пав}$=1%: образцы «заморожены» при температурах 750 °C (а) и 1000 °C (б)

Вероятно, относительно высокая скорость окисления угля и графита препятствует формированию карбида алюминия. При 750 °C продуктом окисления является γ-Al_2O_3. При 1000 °C продукты содержат α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3. Кроме того, выявлено небольшое (около 5% масс.) содержание оксинитрида алюминия Al_5NO_6 – оно, по-видимому, обусловлено быстрым охлаждением образца до комнатной температуры.

В качестве примера в таблице 11 представлены результаты для образца, приготовленного при $C_{пав}$=1%. Как следует исходя из таблицы 11, при скорости нагревания 20 °C/мин практически весь алюминий окисляется к T=1000°C.

Таблица 11 – Относительное содержание кристаллических фаз в начале и в конце высокотемпературной стадии окисления

Температура 750 °C	Температура 1000 °C

Кристаллическая фаза	Содержание кристаллической фазы, масс.%	Кристаллическая фаза	Содержание кристаллической фазы, масс.%
Al	30,9	Al	4,5
γ-Al_2O_3	69,1	α-Al_2O_3	21,5
		γ-Al_2O_3	52,2
		θ-Al_2O_3	17,1
		Al_5NO_6	4,7

Причины высокой скорости окисления композиционных порошков на каждой стадии различны. Оксидные пленки, формирующиеся на первой стадии, неизбежно содержат углеродные включения. Такие включения должны приводить к снижению прочности оксидных пленок и, как следствие, к увеличению интенсивности растрескивания под действием термических напряжений [93]. С другой стороны, выгорание включений приводит к образованию микрополостей в пленках [94,95]. В любом случае нарушение сплошности пленок приводит к вытеканию и частичному растеканию жидкого алюминия по внешней поверхности частиц. В результате возрастает площадь контакта алюминия с кислородом, что приводит к увеличению скорости окисления.

На рисунке 23 представлена микрофотография поверхности композиционной частицы, «замороженной» при T=750°C. На снимке видно, что поверхность содержит компактные микрочастицы γ-Al_2O_3. Они, по-видимому, образуются, в результате окисления жидкого алюминия, вытекающего через трещины. В подтверждение выдвинутой гипотезы приведена электронная микрофотография частицы в собственном излучении алюминия (зеленый цвет) и наложенной сверху микрофотографией в собственном излучении кислорода (красные вкрапления).

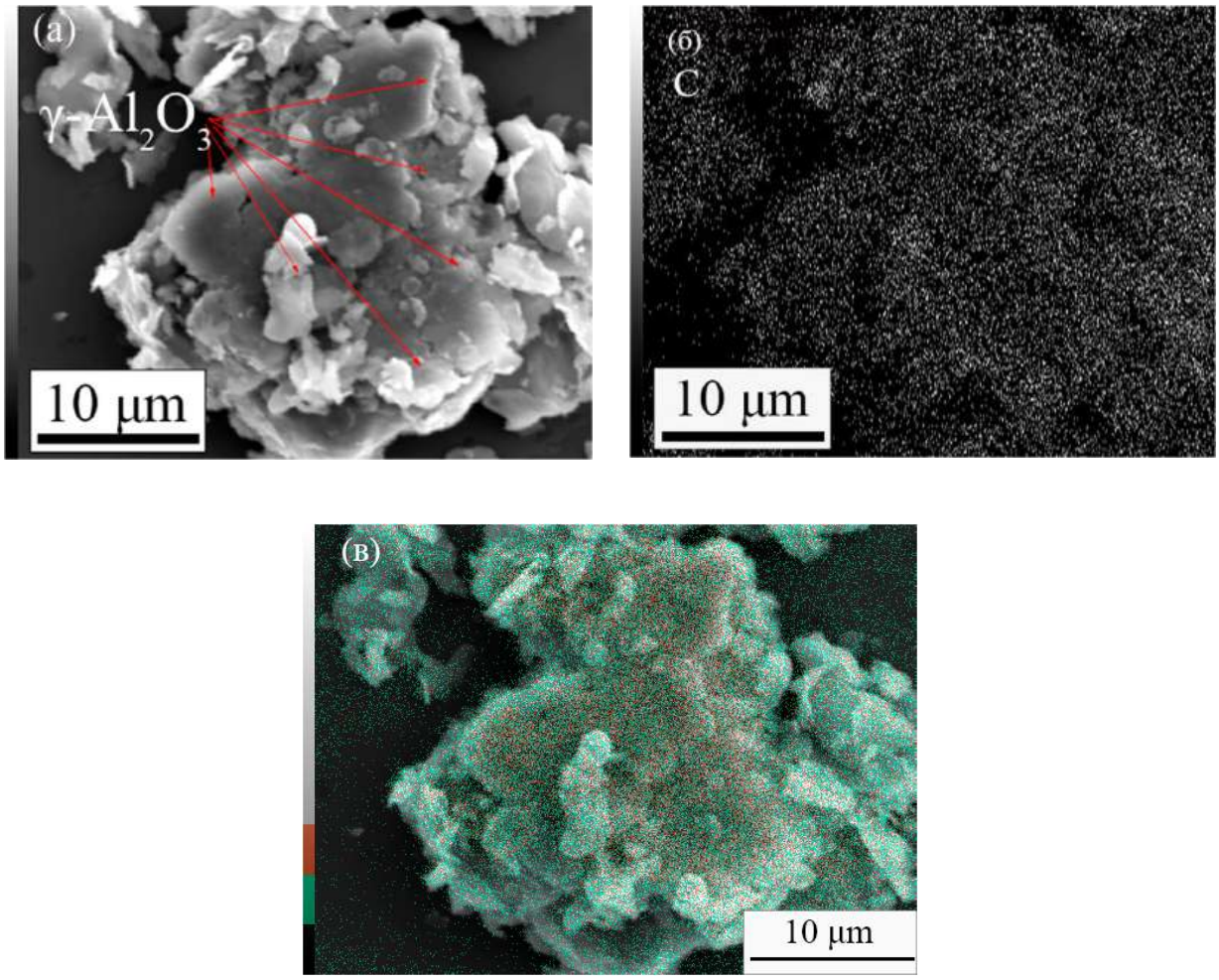


Рисунок 23 – Электронные микрофотографии композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит», приготовленного при $C_{пав}$=1%, «замороженного» при T=750°C (а), соответствующая СЭМ-микрофотография в собственном излучении углерода (б); микрофотография в собственном излучении алюминия (зеленый цвет) и наложенная сверху микрофотография в собственном излучении кислорода (красные вкрапления) (в)

Аналогичные результаты получены при анализе состава, «замороженного» при T=1000°C. Поверхность композиционной частицы практически полностью покрыта оксидами алюминия α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3 (рисунок 24).

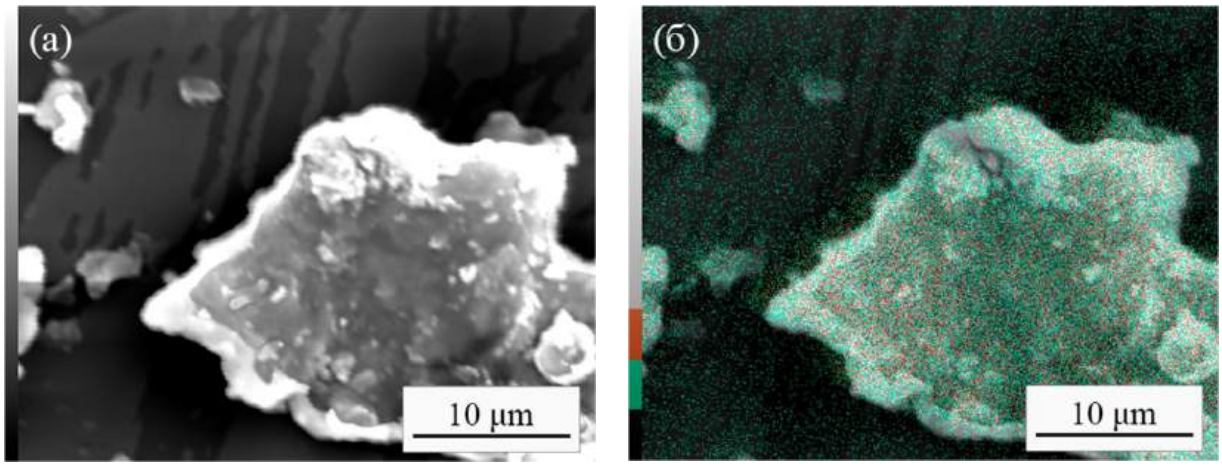


Рисунок 24 – Электронные микрофотографии композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит», приготовленного при $C_{пав}$=1%, «замороженного» при T=1000°C (а); микрофотография в собственном излучении алюминия (зеленый цвет) и наложенная сверху микрофотография в собственном излучении кислорода (красные вкрапления) (б)

4.6 Выводы

Механическая обработка алюминия и графитизированного активированного угля – независимо от продолжительности обработки и концентрации ПАВ – приводит к формированию композиционных частиц преимущественно пластинчатой формы с вкраплениями частиц активированного угля в приповерхностном слое.

Методами электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифрактометрии и лазерной дифрактометрии исследована эволюция структурно-морфологических характеристик и фракционного состава композиционных порошков, обработанных как в чистом гексане, так и в растворах.

Значения дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит», а также исходного порошка алюминия АСД-4 (для сравнения) определены на основе уравнения Уошберна и гипотезы Фоукса об аддитивности энергии многокомпонентной поверхности.

Проведенные термоаналитические исследования показали, что 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 содержании угля. Установлено, что активация алюминия в растворах ПАВ приводит к увеличению скорости его окисления: в температурном диапазоне 520–720 °C – в 4,5–9,6 раза по сравнению с исходным алюминием; в температурном диапазоне 720–1000 °C – в 1,8–2,5 раза по сравнению с исходным алюминием.

Глава 5. Результаты исследования композиционных порошков, изготовленных в эмульсионной размольной среде

5.1. Эволюция структуры, морфологии и фракционного состава в процессе механической обработки

Следующий этап работы был направлен на модификацию структурно-морфологических свойств полученных композиционных порошков «алюминий-графитизированный активированный уголь». Изготовление композиционных порошков осуществляли в две стадии: сначала проводили 15-минутную обработку смеси порошков алюминия и графитизированного активированного угля в среде гексана, затем полученные порошки обрабатывали в эмульсионной размольной среде при продолжительности от 15 до 30 мин. Общая схема двухстадийного процесса получения композиционных порошков «алюминий-графитизированный активированный уголь» представлена на рисунке 25.

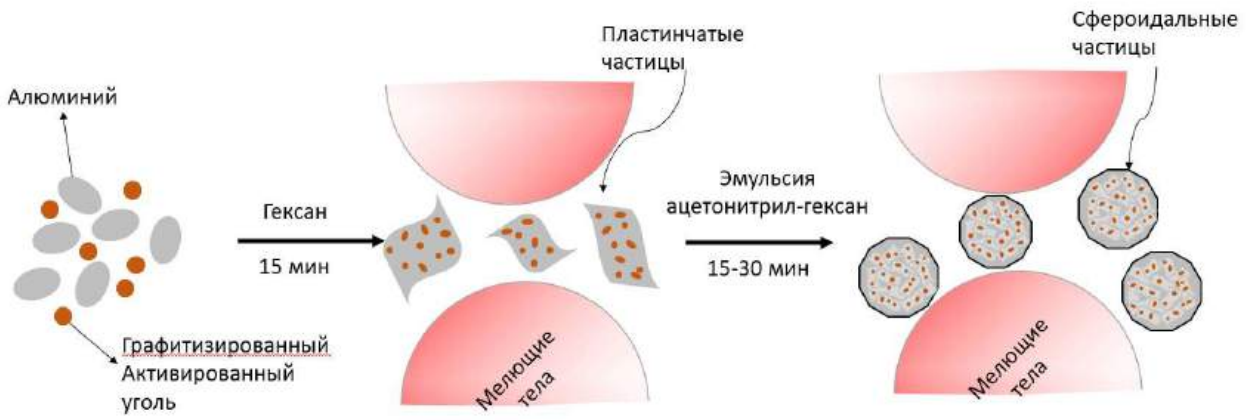


Рисунок 25 – Схематичное изображение двухстадийного процесса получения композиционного порошка «алюминий-графитизированный активированный уголь» с частицами сфероидальной формы

Для проведения второй стадии синтеза порошки, предварительно изготовленные в гексане, загружали в эмульсионную размольную среду с объемной концентрацией ацетонитрила около 0,17%. Согласно данным

оптической микроскопии (рисунок 26), размеры капель ацетонитрила в свежеприготовленной эмульсии находились в интервале 10–30 мкм.

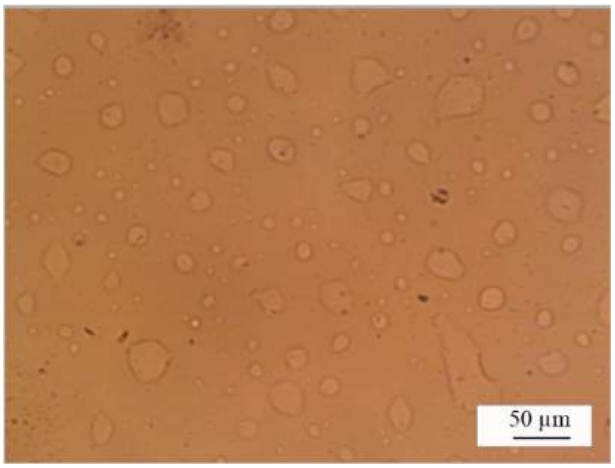


Рисунок 26 – Микрофотография эмульсионных капель, полученная с помощью оптического микроскопа (увеличение х20)

Исходный композиционный порошок характеризуется чешуйчатой морфологией и содержит вкрапленные в поверхностные слои алюминия частицы активированного угля, насыщенного гексаном. Поскольку поверхностная энергия межфазных границ порошков с ацетонитрилом значительно меньше, чем с гексаном, термодинамически выгодным становится захват мелких и смачивание крупных чешуйчатых частиц каплями ацетонитрила. В результате формируется дисперсная фаза – коллоид с высокой концентрацией твердых частиц.

Механическая обработка такой смеси приводит к формированию пористых сфероидальных агрегатов, содержащих композиционные частицы «алюминий-графитизированный активированный уголь» и абсорбированные в порах (в т.ч. в порах активированного угля) компоненты жидкой среды. Микрофотографии сфероидальных агрегатов, полученных при различной продолжительности обработки, приведены на рисунке 27.

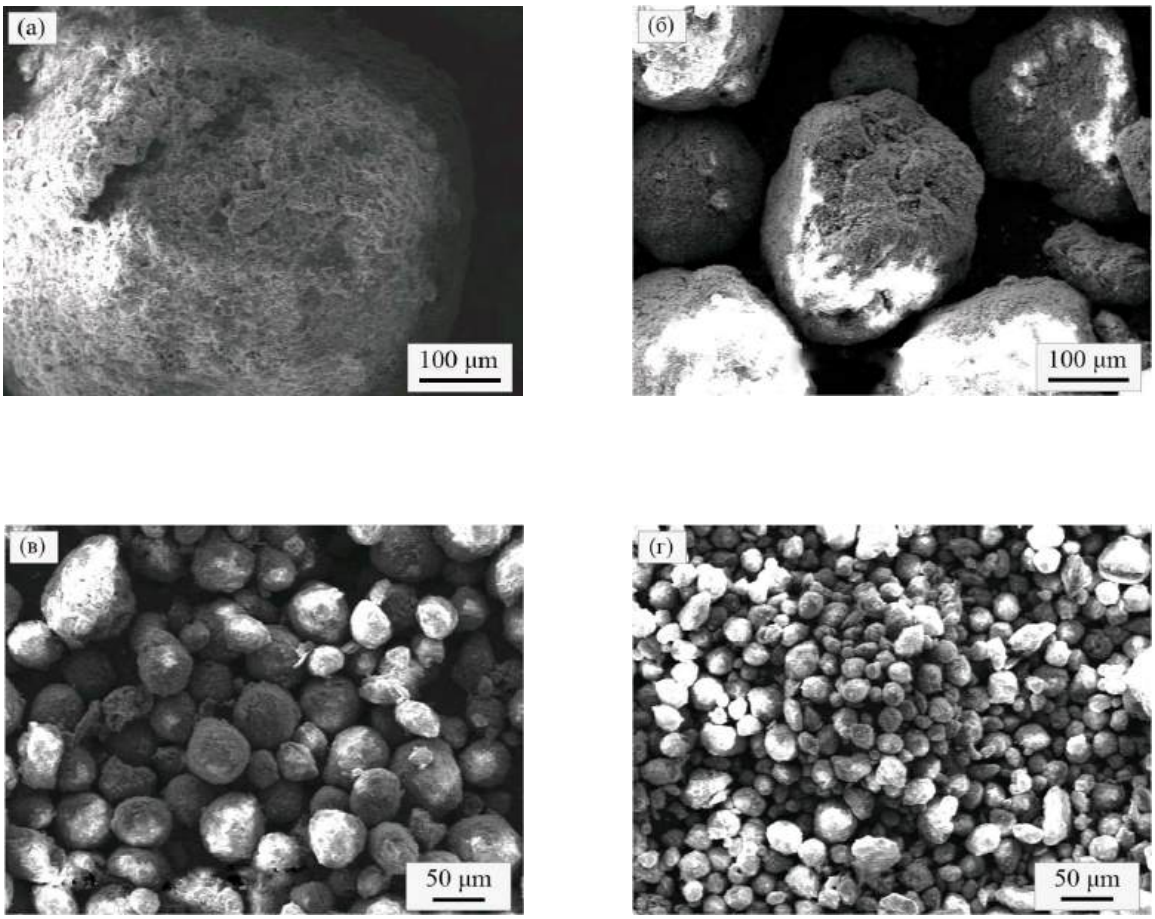


Рисунок 27 – Электронные микрофотографии образцов, изготовленных в эмульсионной размольной среде при продолжительности обработки 15 (а), 20 (б), 25 (в) и 30 (г) минут

Агрегаты формируются при продолжительности обработки от 15 до 30 минут. Однако агрегаты, изготовленные при обработке в течение 15 и 20 минут, характеризуются рыхлой структурой и размерами, существенно превышающими размеры композиционного порошка, полученного после измельчения в гексане. Крупные сфероидальные агрегаты, полученные после 15 и 20 минут обработки, обладают чрезвычайно низкой прочностью и легко разрушаются в процессе пробоподготовки.

Увеличение продолжительности обработки до 25 и 30 мин способствует формированию сравнительно плотных и прочных агрегатов небольших размеров. Дальнейшее увеличение продолжительности влечет за собой разрушение сфероидальных агрегатов с образованием мелких частиц,

имеющих остроугольный габитус, характерный для квазихрупкого разрушения, как представлено на рисунке 28.

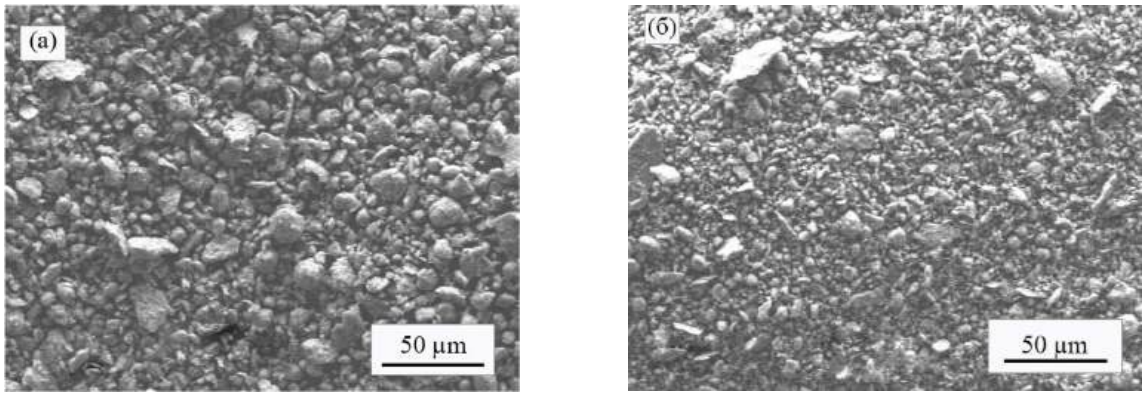
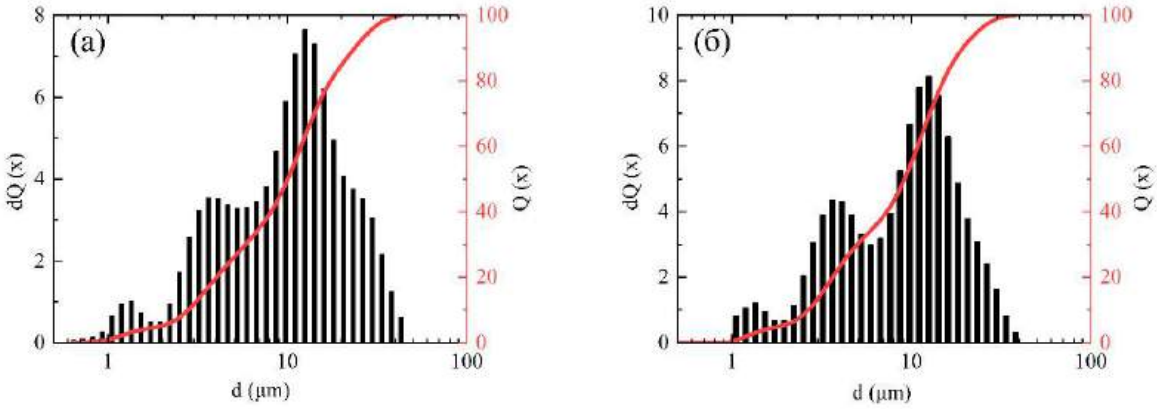


Рисунок 28 – Электронные микрофотографии образцов, изготовленных в эмульсионной размольной среде при продолжительности обработки 40 (а) и 50 (б) минут

Результаты определения фракционного состава агрегатов в зависимости от продолжительности обработки, полученные методом лазерной дифрактометрии, представлены на рисунке 29. Видно, что независимо от режима обработки распределения частиц по размерам близки. На всех графиках четко выделяются три фракции: 1–3 мкм, 3–8 мкм и 8–15 мкм. Среднеобъемный размер сформированных сфероидов находится в диапазоне 8,0–15,0 мкм.



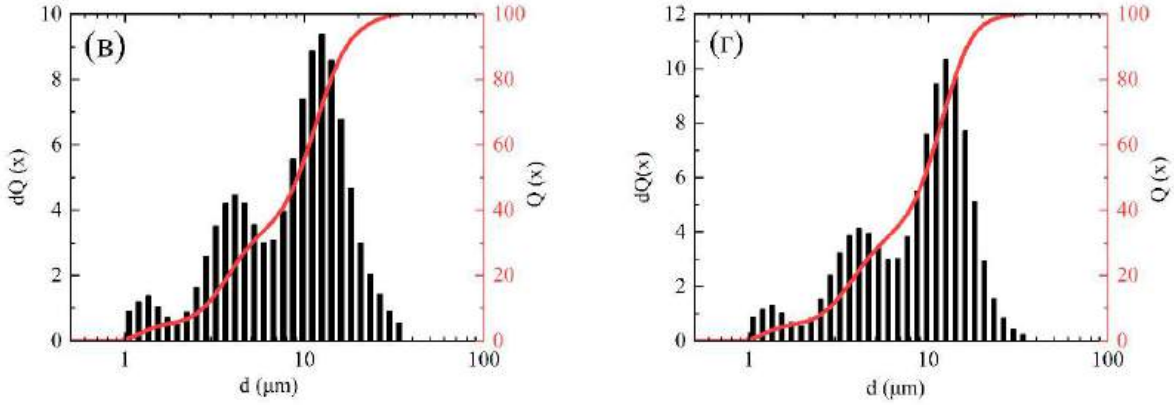


Рисунок 29 – Интегральное и дифференциальное распределение относительного числа (доли) частиц образцов, изготовленных в эмульсионной размольной среде при продолжительности обработки 15 (а), 20 (б), 25 (в) и 30 (г) минут

Очевидно, что образование коллоидной дисперсной фазы предшествует формированию прочных агрегатов за счет холодной сварки. Эволюция фракционного состава прочных агрегатов определяется главным образом соотношением скоростей двух конкурирующих процессов – холодной сварки и фрагментации сфероидальных агрегатов. Сходство фракционного состава порошков, изготовленных при различной продолжительности механической обработки (рисунок 29), свидетельствует о достижении баланса скоростей этих процессов в интервале продолжительности обработки от 15 до 30 минут.

Крупные низкопрочные агрегаты, наблюдаемые при обработке в течение 15 и 20 мин, по-видимому, формируются в результате слияния капель эмульсии, содержащих прочные агрегаты небольшого размера. Такие агрегаты легко разрушаются в ходе определения фракционного состава методом лазерной дифрактометрии.

Вероятно, крупные агрегаты представляют собой высококонцентрированный коллоид, содержащий слипшиеся прочные агрегаты небольшого размера, разделенные тонкими смачивающими пленками ацетонитрила. В этом случае прочность крупных агрегатов определяется дальнодействующими поверхностными силами.

В таблице 12 приведены средние размеры частиц четырех образцов, определенные с помощью анализа микрофотографий и лазерной гранулометрии. Сравнение результатов электронной микроскопии (рисунок 27) с распределением частиц по размерам (рисунок 29) подтверждает, что крупные агрегаты, формирующиеся после 15 и 20 минут измельчения в шаровой мельнице, обладают низкой механической прочностью.

Средний размер частиц композиционных порошков, полученных после 25 и 30 минут обработки, определенный с помощью электронной микроскопии и лазерной гранулометрии, сопоставим – при этом расхождения остаются существенными. Снижение размера сфероидальных агрегатов объясняется охрупчиванием, обусловленным возрастанием удельной площади поверхности внутренних границ – как межфазных, так и сформированных в процессе «холодной сварки».

Таблица 12 – Результаты сравнительного анализа средних размеров частиц композиционных порошков

t, мин	<d> (на основе СЭМ), мкм	<d> (на основе ЛГ), мкм
15	409,5	11,6
20	165,2	10,0
25	29,8	9,5
30	16,1	9,4

Для изучения микроструктуры композиционных частиц выполнено электронно-микроскопическое исследование шлифов. На рисунке 30 представлена электронная микрофотография шлифа частиц композиционного порошка после 25-минутной обработки. Этот образец выбран для приготовления шлифа по двум причинам. Во-первых, шаровое измельчение в течение 25 минут позволяет сформировать агрегаты, сохраняющие механическую прочность в ходе пробоподготовки для инструментальных анализов. Во-вторых, дальнейшее увеличение продолжительности обработки до 30 минут не приводит к существенным изменениям структуры, морфологии и гранулометрического состава агрегатов.

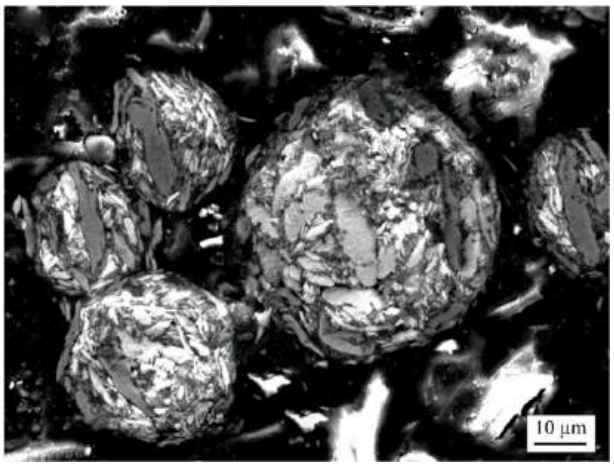


Рисунок 30 – Электронная микрофотографии шлифа образца, изготовленного при 25-минутной обработке в эмульсионной размольной среде

Сфероидальные агрегаты состоят из сильно деформированных пластинчатых частиц композиционного порошка «алюминий-активированный уголь-графит». Более темные вытянутые участки, наблюдаемые между частицами, соответствуют зонам холодной сварки. Близкая к сферической форма частиц обусловлена многократными случайно ориентированными ударными взаимодействиями в процессе обработки в эмульсии.

Высокая пористость сфероидальных агрегатов определяется не только формой свариваемых частиц, но и формированием микрополостей на поверхности контактов – они возникают из-за развитого микрорельефа. Вследствие этого холодная сварка реализуется не по всей площади конакта частиц, а лишь на локальных участках.

Дифрактограммы композиционных порошков, обработанных в эмульсионной размольной среде, представлены на рисунке 31. Для всех дифрактограмм характерны интенсивные и узкие рефлексы, соответствующие кристаллическому алюминию. При этом кристаллические карбиды алюминия не образуются во всем диапазоне продолжительностей обработки.

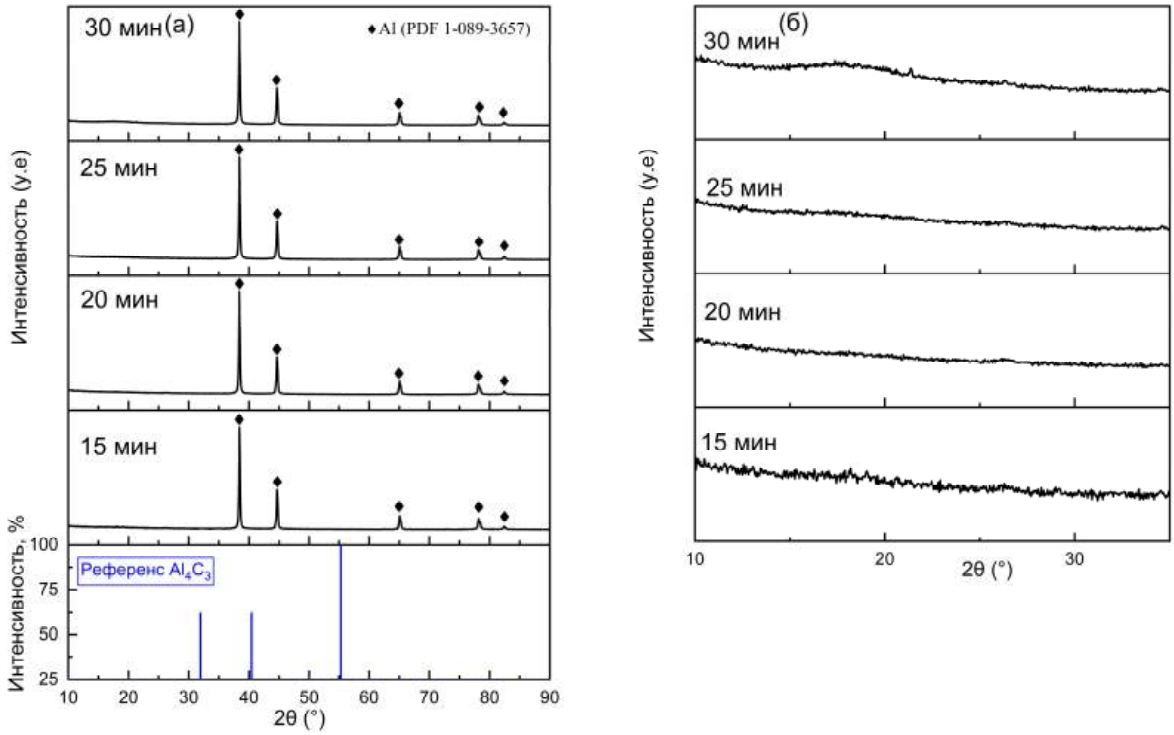


Рисунок 31 – Рентгеновские дифракционные картины композиционных порошков, обработанных в эмульсионной размольной среде: в широком диапазоне 2θ = 10–90° (а) и узком диапазоне 2θ = 10–35° (б)

Во всем диапазоне продолжительностей обработки наблюдается слабо выраженное аморфное гало в области 2θ = 24–26°, что, как и при обработке в растворах, свидетельствует об аморфизации активированного угля и графита. При этом характеристики атомной структуры алюминия в сфероидальных агрегатах существенно отличаются от таковых у образцов, изготовленных в растворах: постоянная решетки, размер ОКР и микродеформации второго рода заметно выше.

Механическая обработка обусловливает накопление дефектов решетки и прогрессирующее увеличение внутренних напряжений в алюминии. Увеличение продолжительности измельчения с 15 до 20 мин приводит к скачкообразному снижению размера ОКР – с 111,4 нм до 81,2 нм – и сопровождается ростом микронапряжений 2-го рода с 0,16 до 0,23%.

Дальнейшее увеличение продолжительности обработки вызывает более плавное изменение структурных параметров: размер ОКР снижается до 72,8 нм, а микродеформации 2-го рода возрастают до 0,27 %. Результаты определения параметров кристаллической структуры алюминия в зависимости от продолжительности обработки в эмульсии суммированы в таблице 13.

Таблица 13 – Основные характеристики кристаллической структуры алюминия в зависимости от продолжительности обработки в эмульсии

t, мин	a, Å	$d_{окр}$, нм	ε_{II}, %
15	4,055±0,001	111,4+0,09	0,16±0,002
20	4,057±0,001	81,2+0,08	0,23±0,002
25	4,058±0,001	78,4+0,08	0,25±0,003
30	4,061±0,001	72,8+0,07	0,27±0,004

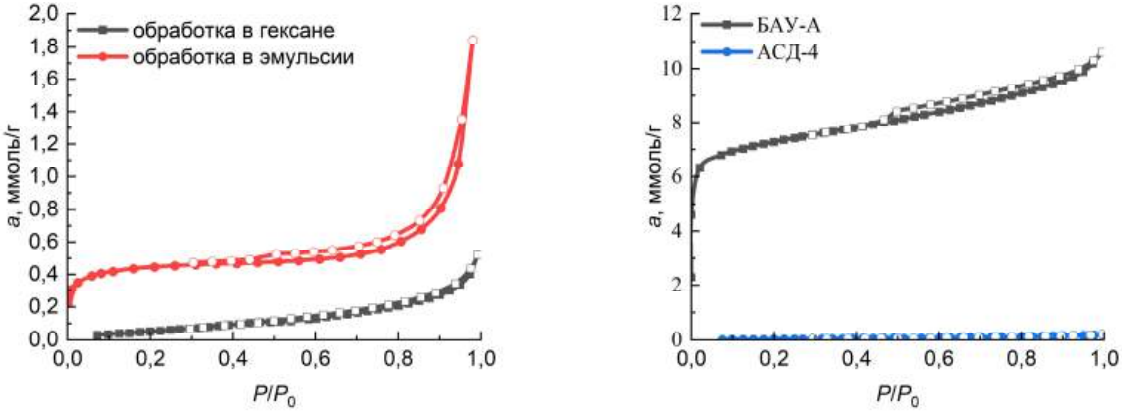
В таблице 13 приняты следующие обозначения:

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

5.2 Исследование процессов абсорбции компонентов размольной среды во время обработки

Структура и морфология композиционных порошков, полученных после первой и второй стадии обработки, существенно различаются. Высокопористая внутренняя структура сфероидальных агрегатов обусловливает абсорбцию компонентов размольной среды. В связи с этим необходимым этапом исследования становится оценка абсорбционной активности образцов и уровня их насыщения компонентами среды.

На рисунке 32 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на образцах композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит», обработанных в эмульсии «ацетонитрил-гексан» и чистом гексане. Для сравнения приведены данные для образцов активированного угля БАУ-А и порошка алюминия АСД-4 (оба – рисунок 32 а).



(а) (б)

Рисунок 32 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К для: композиционных порошков, обработанных в гексане и эмульсионной размольной среде (а); активированного угля БАУ-А и алюминия АСД-4 (б)

Изотерма адсорбции азота для композиционного порошка, обработанного в гексане, представляет собой типичную изотерму, характерную для непористых материалов, – это подтверждается данными, приведенными в таблице 14.

Образец композиционного порошка со сфероидальными частицами демонстрирует изотерму II типа (согласно классификации ИЮПАК). Резкий рост адсорбции при низких относительных давлениях свидетельствует о наличии микропор, а петля капиллярной конденсации указывает на присутствие в структуре образца мезопор. Поскольку активированный уголь БАУ-А является микропористым адсорбентом, наличие микропор в структуре образца вполне закономерно. Присутствие более крупных пор обусловлено пористой структурой сфероидальных частиц. Образование мезопор связано с формированием полостей между агрегированными частицами.

Таблица 14 – Основные структурно-энергетические характеристики исследуемых образцов

Образец	$T_{рег}$, °C	W_0, см^3/г	x_0, нм	$S_{БЭТ}$, м^2/г	W_S, см^3/г	S_{ME}, м^2/г

«Al-C» обработка в эмульсии	250	0,01	0,71	30	0,06	11
«Al-C» обработка в гексане	250	-	-	-	0,02	5
Активный уголь БАУ-А	250		0,74	580	0,37	60
Алюминиевый порошок АСД-4	250	-	-	-	0,01	-

«-» - полученная изотерма адсорбции не позволяет провести корректную оценку данных параметров.

В таблице 14 приняты следующие обозначения:

$T_{рег}$ – температура регенерации;
W_0 – удельный объем пор;
x_0 – эффективная полуширина микропор;
$S_{БЭТ}$ – удельная поверхность;
W_S –суммарный объем пор;
S_{ME} – удельная площадь поверхности мезопор

Результаты хромато-масс-спектрометрии показали, что размольная среда во всем временном диапазоне обработки представляет собой смесь гексана и его примесей – они были также обнаружены в исходном гексане.

В качестве примера на рисунке 33 представлена хроматограмма по полному току для размольной среды после 25 минут механической обработки порошковой смеси в эмульсии «ацетонитрил-гексан». Сигналы, связанные с нитрильными группами, отсутствуют.

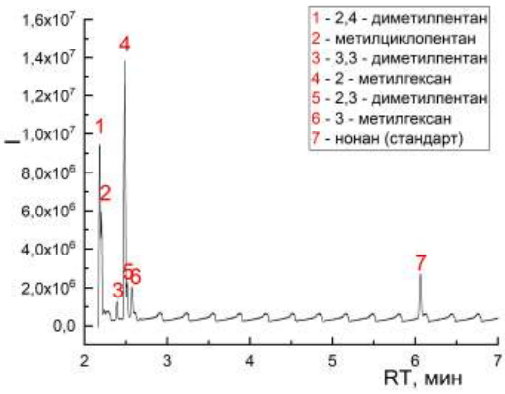


Рисунок 33 – Хроматограмма по полному ионному току размольной среды после 25 минут механической обработки

С увеличением продолжительности обработки концентрация примесей возрастает – это свидетельствует о заметной деструкции молекул гексана. К 30 минутам обработки концентрация всех обнаруженных примесей увеличивается в 2 и более раз по сравнению с чистым гексаном.

Результаты количественной хромато-масс-спектрометрии размольных сред после механической обработки приведены в таблице 15. В качестве стандарта при анализе использовали нонан с известным содержанием примесей.

Таблица 15 – Количественные результаты хромато-масс-спектрометрии размольных сред после механической обработки

№ пика	RT, мин	Кандидат из базы	C, мг/мл				
			гексан	t, мин			
				15	20	25	30
1	2,19	2,4 – диметилпентан	0,65	1,13	1,59	1,59	1,46
2	2,21	метилциклопентан	0,45	0,42	0,34	0,73	0,64
3	2,40	3,3 – диметилпентан	0,02	0,09	0,15	0,09	0,14
4	2,49	2 – метилгексан	0,99	1,56	2,13	2,07	2,14
5	2,52	2,3 – диметилпентан	0,06	0,10	0,30	0,27	0,14
6	2,58	3 – метилгексан	0,06	0,17	0,25	0,19	0,23
7	**6,08**	**нонан, стандарт**	**0,36**	**0,36**	**0,72**	**0,72**	**0,72**

В таблице 15 приняты следующие обозначения:

RT – время удерживания;
C – концентрация компонентов в смеси;
t – продолжительность обработки

По данным хромато-масс-спектрометрии, в порах активированного угля после обработки преимущественно абсорбирован ацетонитрил, а также в небольших количествах – гексан и его примеси. Результаты CHNS-O элементного микроанализа композиционных порошков, обработанных в эмульсионной размольной среде, а также (для сравнения) в гексане, представлены на рисунке 34.

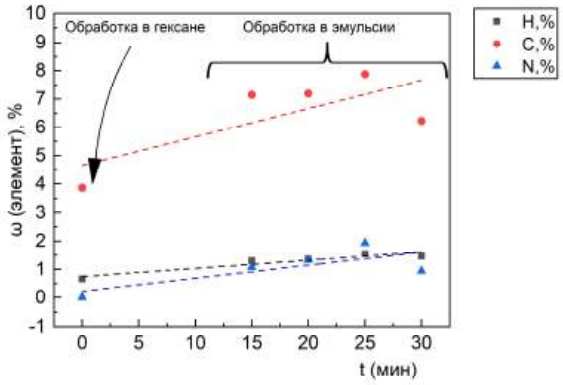


Рисунок 34 – Результаты CHNS-O – элементного микроанализа композиционных порошков, обработанных в эмульсионной размольной среде и гексане

В составе композиционного порошка, обработанного в гексане, обнаружен углерод в количестве, практически соответствующем введенному в исходной рецептуре (5% масс.), а также сравнительно небольшое содержание водорода. Последнее, вероятно, связано с присутствием на поверхности композиционных частиц слабосвязанных органических компонентов.

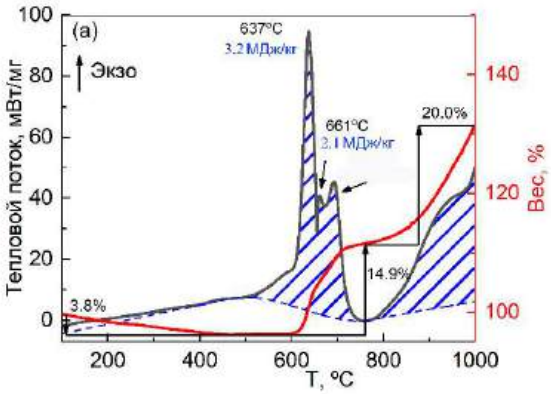
Обработка смеси алюминия и графитизированного активированного угля в эмульсии в диапазоне 15 – 25 мин приводит к увеличению массового содержания углерода и водорода примерно в два раза по сравнению с порошком, обработанным в гексане. Наряду с этим появляется сигнал, соответствующий азоту; при этом его количество возрастает с увеличением продолжительности обработки до 25 мин.

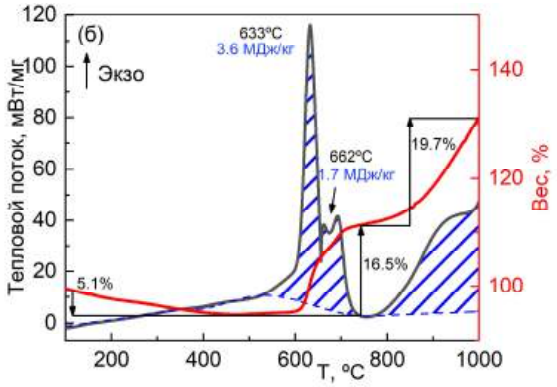
Совместное увеличение содержания углерода и водорода наряду с появлением сигнала азота позволяет сделать вывод о присутствии в порах активированного угля абсорбированных молекул ацетонитрила. При этом следует учитывать, что в сигналы углерода и водорода также вносят вклад абсорбированные примеси гексана (их наличие подтверждено с помощью хромато-масс-спектрометрии), однако количественно разделить эти вклады не представляется возможным.

При продолжительности обработки 30 мин содержание исследуемых элементов резко снижается. Это, по-видимому, обусловлено началом разрушения частиц: в результате открывается их внутренняя поверхность, усиливаются процессы десорбции и испарения органических компонентов.

5.3 Кинетика высокотемпературного окисления

Результаты термоаналитических исследований высокотемпературного окисления алюминия в составе сфероидальных композиционных порошков «алюминий-графитизированный активированный уголь» приведены на рисунке 35. Все образцы демонстрируют качественно схожую картину окисления. Высокотемпературное окисление композиционных порошков протекает в несколько стадий: термодесорбция органических компонентов, завершающаяся при температуре около 400 °С, первая стадия окисления алюминия в температурном интервале 520–720 °С, включающая твердофазное и жидкофазное окисление, вторая стадия окисления алюминия при температуре выше 720 °С.





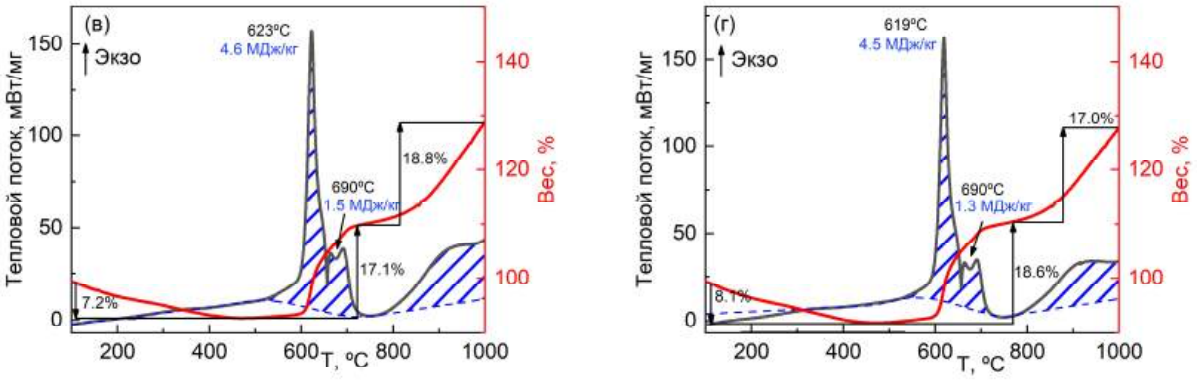


Рисунок 35 – ТГА/ДСК – кривые высокотемпературного окисления композиционных порошков, обработанных в эмульсионной размольной среде в течение 15 (а), 20 (б), 25 (в) и 30 (г) минут

Отсутствие заметного тепловыделения до 400 °C указывает на то, что потеря массы образцов обусловлена преимущественно термодесорбцией ацетонитрила – его температура самовоспламенения составляет 524 °C. Поскольку температура воспламенения гексана не превышает 240 °C, можно заключить, что вклад выгорания гексана в общую потерю массы сравнительно невелик. Этот вывод согласуется с результатами CHNS-O – анализа, приведенными в разделе 5.2.

При этом установлена зависимость интенсивности термодесорбции от параметров обработки: чем больше продолжительность обработки и меньше размер сфероидальных агрегатов, тем выше интенсивность десорбции молекул размольной среды. Это подтверждается ростом потери массы образцов – с 3,8% при 15-минутной обработке до 8,1% при 30-минутной.

В диапазоне 400–500 °C относительное изменение массы пренебрежимо мало – это свидетельствует о полной термодесорбции органических компонентов. Поры активированного угля, освободившиеся в результате термодесорбции остатков размольной среды, выступают в роли дополнительных каналов диффузии кислорода к поверхности алюминия. Это способствует увеличению скорости окисления алюминия.

Аномально быстрое окисление алюминия начинается при температуре около 520 °С. Мощный экзотермический пик в диапазоне 520–660 °С соответствует стадии твердофазного окисления. Согласно данным на рисунке 35 более продолжительная обработка способствует увеличению теплового эффекта в этом температурном диапазоне – с 3,2 до 4,5 МДж/кг для образцов, полученных после 15 и 30 минут обработки соответственно.

На стадии жидкофазного окисления (660–720°С) с увеличением продолжительности обработки наблюдается снижение экзотермического эффекта – с 2,1 до 1,3 МДж/кг. Это объясняется более высокой полнотой реакции окисления алюминия в твердой фазе при увеличении продолжительности обработки.

Вторая стадия высокотемпературного окисления алюминия (начиная с 720 °С) представлена широким экзотермическим фрагментом пика. Полностью отобразить его на диаграмме не удается из-за аппаратурных ограничений методов ТГА/ДСК – это характерно для всех образцов.

По данным ТГА-кривых, относительный прирост массы образцов в температурном диапазоне 720–1000 °С по мере увеличения продолжительности обработки уменьшается – с 20,0 до 17,0%. При этом суммарный прирост массы в интервале 520–1000 °С составляет практически 35% для всех образцов.

Основные результаты термоаналитических исследований, а также оценки массового отношения окисленного алюминия к массе алюминия в исходных образцах суммированы в таблице 16.

Таблица 16 – Основные результаты термоаналитических исследований композиционных порошков со сфероидальной формой частиц

t, мин	$T_p^{(1)}$,°С	$m_{Al}^{(1)}$, %		$Q^{(1)}$, МДж/кг		$T_0^{(2)}$,°С	$m_{Al}^{(2)}$, %	$Q^{(2)}$, МДж/кг
		min	max	min	max			
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 16 приняты следующие обозначения:

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 16 рассчитывались соответственно в пренебрежении содержанием угля в образцах и в предположении, что массовая доля угля к началу второй стадии составляет 5%.

Для наглядности ключевые показатели высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков, полученных после обработки в эмульсионных размольных средах, представлены в Приложении Б.

5.4 Выводы

Двухстадийная механическая обработка смеси алюминия и графитизированного активированного угля – сначала в среде чистого гексана, затем в эмульсии «ацетонитрил-гексан», стабилизированной фторкаучуком ФПМ-26, – приводит к формированию высокопористых сфероидальных агрегатов. Они состоят из композиционных частиц «алюминий-насыщенный углеводородами активированный уголь» и содержат абсорбированные в порах органические компоненты.

С помощью методов электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифрактометрии и лазерной дифрактометрии установлены количественные закономерности эволюции структуры, фазового и фракционного состава композиционных порошков. Абсорбционную активность порошков, а также состав и содержание органических компонентов исследовали методами хромато-масс спектрометрии, элементного CHNS-O анализа и низкотемпературной адсорбции-десорбции. Показано, что в порах композиционного порошка (в том числе в порах активированного угля) во время обработки преимущественно абсорбируются молекулы ацетонитрила.

Термоаналитические исследования продемонстрировали, что обработка алюминия и графитизированного активированного угля в эмульсии радикально повышает скорость окисления алюминия по сравнению с исходным порошком алюминия: в температурном диапазоне 520–720 °C скорость окисления возрастает в 6,4–8,1 раза; относительная масса алюминия, окисленного в интервале температур 20–1000 °C оказывается выше в 1,7–1,8 раза.

Глава 6. Теоретический анализ процессов высокотемпературного окисления композиционных порошков

6.1 Представления о физико-химических механизмах высокотемпературного окисления композиционных порошков

Анализ причин многократного повышения реакционной способности алюминия основан на сопоставлении выявленных закономерностей высокотемпературного окисления и результатов исследования структурно-морфологических характеристик композиционных порошков. Ясно, что повышение реакционной способности алюминия является следствием нарушения защитных свойств оксидных пленок, образующихся в процессе окисления. Последнее обусловлено специфичной структурой композиционных частиц, содержащих включения активированного угля, насыщенного углеводородными компонентами размольной среды. При этом структура композиционных частиц и состав углеводородных компонентов у порошков, изготовленных в растворах и в эмульсионной среде, существенно различаются.

Хорошо известно, что скорость окисления обычных порошков алюминия на быстрой стадии контролируется скоростью образования трещин в оксидных пленках под действием механических напряжений. Причинами интенсивного растрескивания являются термические напряжения, напряжения, связанные с объемным эффектом образования оксидов на межфазной границе «алюминий-оксид» и напряжения, возникающие при фазовых переходах в оксидах. На кинетику окисления композиционных порошков определяющее влияние оказывают дополнительные факторы, обеспечивающие радикальное повышение интенсивности трещинообразования.

В общем случае можно выделить несколько причин повышения скорости высокотемпературного окисления алюминия, содержащего частицы активированного угля с абсорбированными углеводородами. Из приведенных

выше результатов экспериментальных исследований можно сделать вывод, что основной причиной высокой скорости на начальной стадии окисления является термодесорбция углеводородов. Термодесорбция углеводородов из частиц угля, локализованных в объеме алюминия, сопряжена с повышением давления внутри композиционных частиц, с возрастанием растягивающих напряжений в оксидных пленках и, соответственно, с интенсификацией растрескивания. Термодесорбция углеводородов из частиц угля, локализованных в поверхностных слоях, открывает доступ кислорода к межфазной границе «алюминий-активированный уголь» внутри композиционных частиц. Объемный эффект образования оксидов на этой границе влечет за собой возникновение сжимающих напряжений внутри частиц, и, как следствие, увеличение растрескивающих напряжений в оксидных пленках на внешней поверхности и повышение интенсивности растрескивания.

При температуре 560–570 °С начинается интенсивное выгорание частиц угля в поверхностных слоях и образование заглубленных участков на поверхности алюминия. Повышение скорости окисления обусловлено при этом двумя причинами – увеличением удельной площади межфазной поверхности алюминия с окислительной средой и интенсификацией растрескивания за счет образования оксидов на заглубленных участках, повышения давления в объеме алюминия и растрескивающих напряжений в оксидных пленках.

Из полученных экспериментальных данных следует, что при достижении температуры плавления алюминия активированный уголь в поверхностных слоях частиц выгорает практически полностью. При температурах выше температуры плавления образование трещин приводит к истечению жидкого алюминия, так что оксиды образуются в процессе его растекания по внешней поверхности частиц. С одной стороны, это способствует повышению скорости окисления за счет увеличения площади контакта алюминия с окислительной средой, с другой – влечет за собой

снижение интенсивности растрескивания из-за снижения давления внутри частиц и растягивающих напряжений в оксидных пленках. Трещинообразование при этом обусловлено преимущественно термическими напряжениями и напряжениями из-за объемного эффекта образования оксидов на межфазной поверхности «алюминий-оксид».

Из результатов экспериментальных исследований и приведенных выше качественных соображений можно сделать вывод, что основные причины повышения реакционной способности алюминия в процессах высокотемпературного окисления композиционных порошков связаны с образованием газофазных продуктов при термодесорбции углеводородов и выгорании углеродсодержащих компонентов. Следствием является нарушение целостности оксидных пленок и радикальное увеличение скорости высокотемпературного окисления алюминия. При этом количественный вклад конкретных механизмов в кинетику окисления определяется структурой композиционных частиц.

Как показано в разделе 4, в порошках с чешуйчатой морфологией основная масса частиц активированного угля локализована в поверхностных слоях композиционных частиц. Лишь небольшая доля частиц субмикронных размеров оказывается внедренной во внутренний объем. Окислению алюминия в чешуйчатых порошках предшествует потеря массы образцов, сопровождающаяся значительным тепловым эффектом и обусловленная выгоранием углеводородных покрытий на поверхности частиц и, в меньшей степени, углеводородов, абсорбированных в частицах угля.

Интенсивное окисление алюминия начинается непосредственно после выгорания углеводородов и протекает в две стадии. На первой, в интервале температур 540–700 °C, окисление алюминия происходит параллельно с выгоранием угля в приповерхностном слое композиционных частиц. На этой стадии наиболее интенсивно окисляется алюминий в составе композиционных порошков, изготовленных в растворах с концентрацией ПАВ 1% и 3%. Высокая скорость окисления 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.

Таким образом, процесс высокотемпературного окисления алюминия в составе полученных композиционных порошков можно представить в виде схемы, изображенной на рисунке 36. На начальной стадии происходит термодесорбция и выгорание углеводородов, при этом активированный уголь не вступает в реакцию с кислородом. Термодесорбция и выгорание приповерхностных углеводородов открывают доступ кислорода к композиционному порошку в объеме. Объемный эффект образования оксида

на этой границе влечет за собой возникновение сжимающих напряжений в объеме и приводит к значительному увеличению растрескивающих напряжений в оксидных пленках. Нарушение сплошности пленок приводит к образованию микрополостей и частичному растеканию жидкого алюминия по внешней поверхности частиц. В результате увеличивается площадь контакта алюминия с кислородом, что приводит к увеличению скорости окисления.

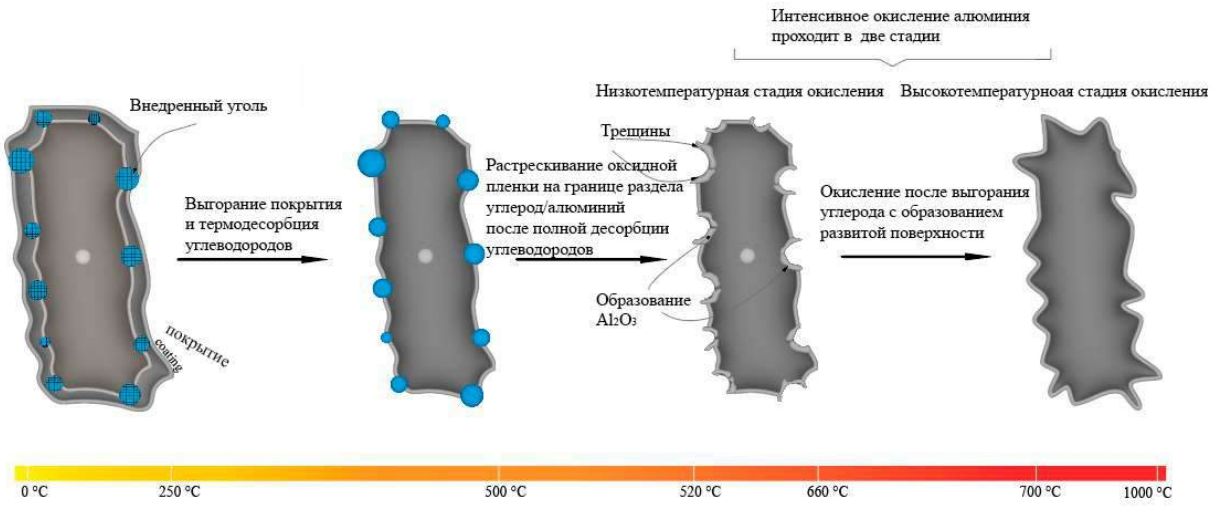


Рисунок 36 – Схематичное изображение процесса высокотемпературного окисления алюминия в составе полученных композиционных порошков «алюминий-графитизированный активированный уголь»

Окислению алюминия в составе сфероидальных композиционных порошков также предшествует значительная потеря массы, не сопровождающаяся, однако, заметным тепловым эффектом. Это, очевидно, обусловлено термодесорбцией ацетонитрила, температура воспламенения которого превышает 520 °C.

Окисление алюминия и в этом случае протекает в две ярко выраженные стадии. На первой, в интервале температур 540–750 °C, 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.

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.

6.1 Моделирование адсорбции углерода на γ-Al_2O_3

Расчеты электронной структуры с периодическими граничными условиями были выполнены для моделирования адсорбции аморфного углерода на поверхности γ-Al_2O_3 с использованием теории функционала плотности. Теоретическое моделирование позволило получить данные об атомной структуре и стехиометрии системы углерод/γ-Al_2O_3, а также оценить энергию адсорбции и характер взаимодействия на границе раздела фаз.

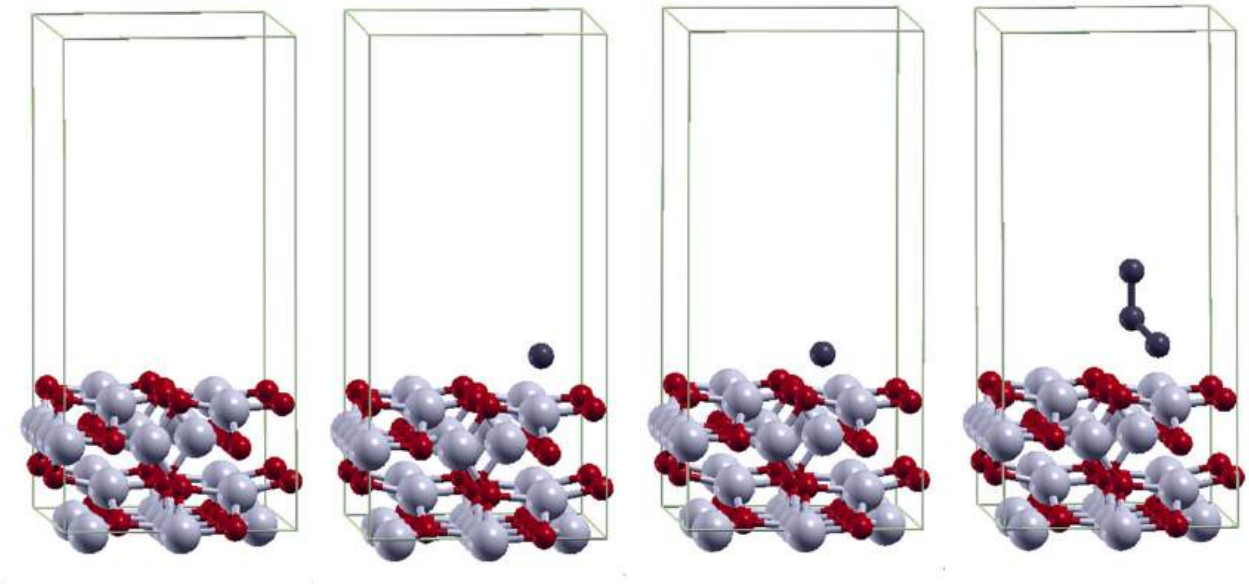
Хотя кристаллическая структура γ-Al_2O_3 остается предметом дискуссий [96–101], в литературе выделяют два типа структурных моделей γ-Al_2O_3:

шпинелеподобные и нешпинелевые. Учитывая, что шпинелеподобная структура характеризуется более высокой термодинамической стабильностью по сравнению с нешпинелевой [97], для моделирования была выбрана шпинелеподобная модификация γ-Al_2O_3 с кубической симметрией и пространственной группой *Fd-3m:2*.

Файл кристаллографической информации элементарной ячейки γ-Al_2O_3 (параметры решетки a = b = c = 7,887 Å), был взят из открытой базы данных по кристаллографии [102]. На основе этой ячейки была создана суперячейка с формулой $Al_{24}O_{32}$ и ориентацией поверхности (110) – согласно литературным данным, эта плоскость формирует преобладающую часть площади поверхности γ-Al_2O_3 [103].

Для исключения межповерхностного взаимодействия при периодических граничных условиях над плоскостью (110) добавили вакуумный слой толщиной около 12 Å. Расчетная ячейка, включающая четыре атомных слоя Al и O и указанный вакуумный слой, считалась достаточной для корректного описания поверхности γ-Al_2O_3 при одновременном снижении вычислительных затрат.

Адсорбцию аморфного углерода моделировали путем размещения над плоскостью (110) либо отдельного атома C, либо кластера C_3. Ячейки для моделирования показаны на рисунке 37.



(а) (б) (в) (г)

Рисунок 37 – Оптимизированная по геометрии ячейка моделирования, представляющая плоскость (110) γ-Al_2O_3 (а), и неоптимизированные входные ячейки, моделирующие адсорбцию атома C, расположенного над атомом Al на поверхности γ-Al_2O_3 (б), адсорбцию атома C расположенный над атомом O поверхности γ-Al_2O_3 (в), адсорбция кластера C_3 на поверхности γ-Al_2O_3 (г). Атомы Al обозначены серым цветом, атомы O - красным, а атомы C - темно-серым

Моделирование проводилось с использованием пакета моделирования Quantum Espresso с открытым исходным кодом [104]. Параметры элементарной ячейки и расположение атомов были полностью оптимизированы в рамках обобщенного градиентного приближения теории функционала плотности с использованием функционала Пердью-Берка-Эрнцерхофа в сочетании с псевдопотенциалом усиленных волн проектора при нулевой температуре и без коррекции ZPE. Тесты на сходимость, проведенные для суперячейки $Al_{24}O_{32}$, показали, что оптимальное энергетическое ограничение составляет 60 Ry, а оптимальная сетка из k точек равна 7×7×7.

Энергия адсорбции аморфного углерода на γ-Al_2O_3 была рассчитана с использованием выражения:

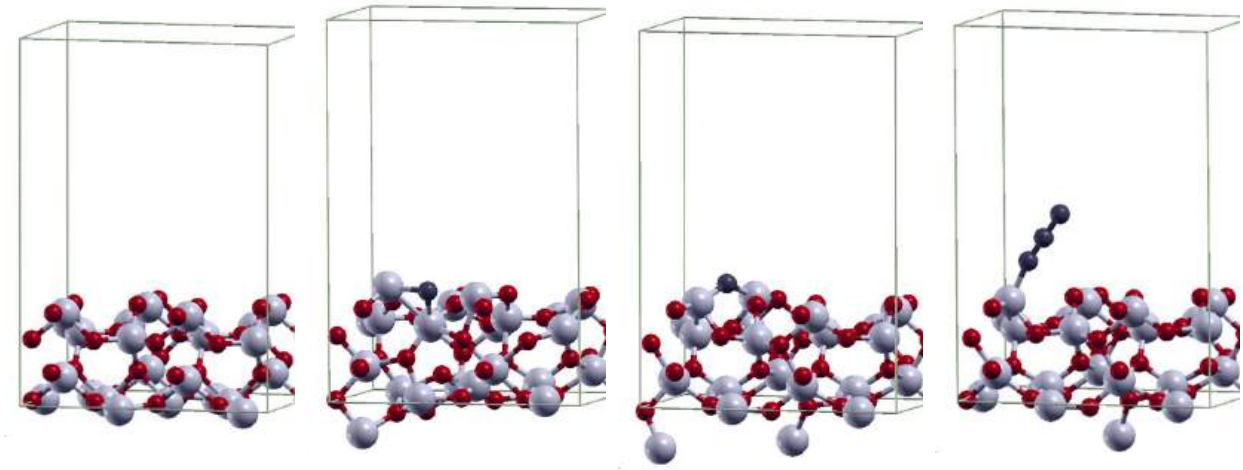
$$E_{адс} = E_{углерод/\gamma\text{-}Al_2O_3} - (E_{Al_2O_3} + E_{углерод}) \quad (13)$$

где $E_{углерод/\gamma\text{-}Al_2O_3}$ – суммарная энергия ячейки, представляющей любой из двух адсорбционных комплексов углерод/γ-Al_2O_3, $E_{Al_2O_3}$ – суммарная энергия ячейки, представляющей поверхность γ-Al_2O_3, а $E_{углерод}$ – суммарная энергия ячейки того же размера, содержащей только атом C или кластер C_3.

Поверхность (110) имитационной ячейки γ-Al_2O_3 состоит из атомов Al и O с равномерно расположенными полостями. В качестве первого шага моделирования адсорбции аморфного углерода один атом C поместили поверх поверхностного атома Al на расстоянии 2,321 Å от поверхности. После оптимизации геометрии образовались две связи Al-C с длинами 1,944 Å и 2,084 Å. Также наблюдалась умеренная деформация сетки связей Al-O, в том числе заметное смещение нескольких атомов Al и O за пределы нижней плоскости пластины γ-Al_2O_3 – этот результат показан на рисунке 38б.

Аналогичный подход применили, когда атом C располагали над поверхностным атомом O на расстоянии 2,094 Å. Геометрическая оптимизация этой конфигурации привела к формированию двух связей Al-C длиной 2,101 Å и 2,088 Å, а также выраженной деформации ячейки – атомы Al и O смещались за пределы ее нижней границы (см. рисунок 38 в).

На завершающем этапе моделировали адсорбцию кластера C_3: его разместили над атомом O на расстоянии 2,324 Å. В результате оптимизации возникла связь Al-C длиной 1,954 Å. Адсорбция кластера C_3 также вызвала деформацию пластины и смещение атомов Al за пределы ячейки – хотя эти эффекты проявились в наименьшей степени по сравнению с адсорбцией одиночного атома C.



(а) (б) (в) (г)

Рисунок 38 – Оптимизированные ячейки, представляющие чистую (110) поверхность γ-Al_2O_3 (а), адсорбцию атома C, расположенного над атомом Al поверхности γ-Al_2O_3 (б), адсорбцию атома C, расположенного над атомом O поверхности γ-Al_2O_3 (в) и адсорбция кластера C_3, расположенного над атомом O поверхности γ-Al_2O_3 (г)

На основании приведенных выше результатов можно сделать вывод, что аморфный углерод связывается с атомами алюминия в структуре γ-Al_2O_3 и вызывает деформацию локальной кристаллической структуры оксида. Рассчитанные значения энергии адсорбции представлены в таблице 17. Высокие значения энергии адсорбции свидетельствуют о формировании прочных связей между аморфным углеродом и поверхностью γ-Al_2O_3.

Установлена зависимость прочности связывания от размера углеродного фрагмента: чем меньше размер образца углерода, тем прочнее он связывается с поверхностью оксида алюминия.

Таблица 17 – Рассчитанные энергии адсорбции для трех конфигураций, представляющих адсорбцию аморфного углерода на (110) поверхности γ-Al_2O_3

Аморфная конфигурация C/γ-Al_2O_3	$E_{адс}$, ккал/моль
атом C, расположенный над атомом Al	-170,4
атом C, расположенный над атомом O	-157,8
кластер C_3, расположенный над атомом O	-92,5

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 литературы

1. Ягодников Д. А. Горение порошкообразных металлов в газодисперсных средах. Д. А. Ягодников. – Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 431 с.
2. Guo H., Zhang W., Pang W. Preparation technology, reactivity and applications of nano-aluminum in explosives and propellants: a review // Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15. – P. 1564.
3. Zhang W., Guo H., Pang W. Surface-coated nano-sized aluminum powder's applications in explosives and propellants: a review // Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15. – P. 1295.
4. Jayaraman K., Anand K. V., Bhatt D. S., Chakravarthy S. R., Sarathi R. Production, characterization, and combustion of nanoaluminum in composite solid propellants // Journal of Propulsion and Power. – 2009. – Vol. 25. – No. 2. – P. 471–481.
5. Liu J., Wang D., Li F. Study on preparation, application and modification of flake aluminium powder / eds. A. Gany, X. Fu. – Singapore: Springer Nature, 2022. – P. 313–322.
6. Aly Y., Schoenitz M., Dreizin E. L. Ignition and combustion of mechanically alloyed Al–Mg powders with customized particle sizes Combustion and Flame. – 2013. – Vol. 160. – P. 835–842.
7. Шкодич Н. Ф., Кочетов Н. А., Рогачев А. С., Ковалев Д. Ю., Сачкова Н. В. О влиянии механической активации на СВС-составы Ni-Al и Ti-Al // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 44–50.
8. Lagoviyer O. S., Schoenitz M., Dreizin E. L. Effect of milling temperature on structure and reactivity of Al–Ni composites // Journal of Materials Science. – 2018. – Vol. 53. – No. 2. – P. 1178–1190.
9. Кононенко В. И. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. В. И. Кононенко, В. Г. Шевченко. – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. – 237.

10. Архипов В. А., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Савельева Л. А. Влияние дисперсности добавок металлов на скорость горения смесевых композиций // Химическая физика. – 2004. – Т. 23. – № 9. – С. 18–21.

11. Cao G., Concas G., Corrias A., Orru' R., Paschina G., Simoncini B., Spano G. Investigation of the reaction between Fe_2O_3 and Al accomplished by ball milling and self-propagating high-temperature techniques // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1997. – Vol. 52. – No. 6–7. – P. 539–549.

12. Lee S., Kim J., Lee C. Reactivity enhancement and fabrication of Al-MoO_3 thermite coating using ball milling for kinetic spraying // Journal of Thermal Spray Technology. – 2020. – Vol. 29. – No. 7. – P. 1669–1681.

13. Славин А. В., Донецкий К. И., Хрульков А. В. Перспективы применения полимерных композиционных материалов в авиационных конструкциях в 2025–2035 гг. (обзор) // Труды ВИАМ. – 2022. – № 11 (117). – Ст. 08.

14. Agrawal J. P. High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics. J. P. Agrawal. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 464 p.

15. Il'in A. P., Gromov A. A., Yablunovskii G. V. Reactivity of aluminum powders // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2021. – Vol. 37. – P. 418–422.

16. Ganczyk-Specjalska K., Zygmunt A., Cieslak K., Golofit T., Kasztankiewicz A. Application and properties of aluminum in primary and secondary explosives // Journal of Elementology. – 2017. Vol. 22. – No. 2. P. 747–749.

17. Vadhe P. P., Pawar R. B., Sinha R. K., Asthana S. N., Subhananda Rao A. Cast aluminized explosives (review) // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2008. – Vol. 44. – No. 4. – P. 461–477.

18. Sadeghipour S., Ghaderian J., Wahid M. A. Advances in aluminum powder usage as an energetic material and applications for rocket propellant // AIP Conference Proceedings. – 2012. – Vol. 1440. – No. 1. – P. 100–108.

19. Meda L., Marra G., Galfetti L., Severini F., De Luca L. Nano-aluminum as energetic material for rocket propellants // Materials Science and Engineering: C. – 2007. Vol. 27. – No. 5–8. – P. 1393–1396.

20. Galfetti G., De Luca A., Marullo C. Pre and post-burning analysis of nano-aluminized solid rocket propellants // Aerospace Science and Technology. – 2007. – Vol. 11. – No. 1. – P.1–15.

21. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В., Логачев В. С., Коротков А. И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – Москва: Наука, 1972. – 296 с.

22. Arkhipov V. A., Korotkikh A. G., Parpiev A. T. The analysis of the combustion models of aluminum powder particles in oxidizing environments // Russian Physics Journal. – 2012. – Vol. 55. – No. 5. – P. 17–23.

23. Ягодников Д. А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. – Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 440 с.

24. Pilling N., Bedworth R. J. The oxidation of metals at high temperatures // Institute of Metals. – 1923. – Vol. 29. – Article no. 529.

25. Xu C., Gao W. Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys // Materials Research Innovations. – 2000. –. Vol. 3. – P. 231–235.

26. Розенбанд В. Н., Ваганова Н. И. Прочностная модель гетерогенного воспламенения частиц металлов // Физика горения и взрыва. – 1992. – № 1. – С. 3–9.

27. Шайтура Н. С., Ларичева О. О., Ларичев М. Н. Изучение механизма низкотемпературного окисления микроразмерного порошка алюминия водой // Химическая физика. – 2019. Т. 38. – № 3 – С. 9–23.

28. Jeurgens L. P. H., Sloof W. G., Tichelaar F. D., Mittemeijer E. J. Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum // Journal of Applied Physics. – 2002. – Vol. 92. – No. 3. – P. 1649–1656.

29. Rosandi Y., Luu H.-T., Urbassek H. M., Gunkelmann N. Molecular dynamics simulations of the mechanical behavior of alumina coated aluminum nanowires under tension and compression // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10. – No. 24. – P. 14353–14359.

30. Fedorov S. G., Guseinov Sh. L., Storozhenko P. A. Nanodispersed metal powders in high-energy condensed systems // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – Vol. 5. – No. 9. – P. 565–582.
31. Jing Q., Wang D., Shi C.-L., Liu Q.-M., Shen Y., Wang Z.-S., Liu C.-Q., Yang Z., He Z.-L., Chen X., Li S.-Z., Huang J.-X. Deflagration-to-detonation characteristics and detonation wave structure of the flake aluminum powder–air mixture // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2023. – Vol. 59. – No. 5. – P. 647–656.
32. Il'in A. P., Gromov A. A., Yablunovskii G. V. Reactivity of aluminum powders // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2001. – Vol. 37. – No. 4. – P. 418–422.
33. McCollum J., Pantoya M. L., Iacono S. T. Activating aluminum reactivity with fluoropolymer coatings for improved energetic composite combustion // ACS applied materials & interfaces. – 2015. – Vol. 7. – No. 33. – P. 18742–18749.
34. Yang H., Huang C., Chen H. Tuning reactivity of nanoaluminum with fluoropolymer via electrospray deposition // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 127. – No. 3. – P. 2293–2299.
35. Sippel T. R., Son S., Groven L. Modifying Aluminum Reactivity with Poly(Carbon Monofluoride) via Mechanical Activation // Propellants Explosives Pyrotechnics. – 2013. – Vol. 38. – No. 3. – P. 321–326.
36. Vnukov A. A. Features of mechanical alloying process for obtaining powder charge materials based on the Fe-Cu-C System //Technology Audit and Production Reserves. – 2015. – No. 6/1. – Article no. 26.
37. Кузьмич Ю. В., Поляков Е.Г. Механическое легирование. Ю. В. Кузьмич и др. – Москва: Наука, 2005. – 210 с.
38. Ruiz-Navas E., Fogagnolo J., Velasco F., Ruiz-Prieto J. M., Froyen L. One step production of aluminium matrix composite powders by mechanical alloying // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2006. – Vol. 37. – P. 2114–2120.

39. Oliveira A., Gomes U., Lima H., Lima M. Obtaining composite powders of Al_2O_3/Ni and Al_2O_3/Nb by mechanical alloying // Materials Research. – 2019. – Vol. 22. – Article no. e20190299.
40. Kydyrali S., Aknazarov S., Mutushev A., González-Leal J., Golovchenko O., Gabdrashova S., Tulepov M., Seisenova A. Investigation of the effect of aluminum powder on the combustion rate of the composite // Crystals. – 2023. – Vol. 13. – No. 6. – Article no. 26.
41. Wu X., Shen Y., Xia Yu, Luo Y. Energy release effect of micro-nano self-assembled aluminum powders and application in composite explosives // Case Studies in Thermal Engineering. – 2024. – Vol. 61. – Article no. 105024.
42. Shoshin Y. L., Mudryy R. S., Dreizin E. L. Preparation and characterization of energetic Al-Mg mechanical alloy powders // Combustion and Flame. – 2002. – Vol. 128. – No. 3. – P. 259–269.
43. Corcoran A. L., Wang S., Aly Y., Dreizin E. L. Combustion of mechanically alloyed Al·Mg powders in products of a hydrocarbon flame // Combustion Science and Technology. – 2015. – Vol. 187. – No. 5. – P. 807–825.
44. Yao J., Yan S., Liu J., Wang Z., Chang K., Jiao Q. Reaction characteristics of Al–Mg alloy fuels with heterogeneous oxidation shell structures // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 495. – Article no. 153384.
45. Belal H., Han C. W., Gunduz I., Ortalan V., Son S. Ignition and combustion behavior of mechanically activated Al–Mg particles in composite solid propellants // Combustion and Flame. – 2018. – Vol. 194. – P. 31–39.
46. Pouretedal H. R., Roudashti M. H. Thermal behavior of metallic fuel pyrotechnics of Al, Mg and alloy of Al–Mg: a review // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2024. – Vol. 149. – No. 22. – P. 12635–12650.
47. Итин В. И., Найбоденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. В. И. Итин, Ю. С. Найбоденко. – Томск: Изд-во Томского университета, 1989. – 214 с.
48. Nepapushev A. A., Moskovskikh D. O., Buinevich V. S., Vadchenko S. G., Rogachev A. S. Production of rounded reactive composite Ti/Al powders for

selective laser melting by high-energy ball milling // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2019. – Vol. 50. – No. 3. – P. 1241–1247.
49. Li X. W., Sun H. F., Fang W. B., Ding Y. F. Structure and morphology of Ti-Al composite powders treated by mechanical alloying // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). – 2011. – Vol. 21. – P. 338–341.
50. Nepapushev A., Moskovskikh D., Vorotilo K., Rogachev A. TiAl-based materials by in situ selective laser melting of Ti/Al reactive composites // Metals. – 2020. – Vol. 10. – No. 5. – Article no. 1505.
51. Bizot Q., Politano O., Nepapushev A., Vadchenko S., Rogachev A., Baras F. Reactivity of the Ti–Al system: Experimental study and molecular dynamics simulations // Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol. 127. – Article no. 145304.
52. Byun G., Kim J., Lee C., Kim S. J., Lee S. Kinetic spraying deposition of reactive-enhanced Al-Ni composite for shaped charge liner applications // Journal of Thermal Spray Technology. – 2016. – Vol. 25. – No. 3. – P. 483–493.
53. Hadjiafxenti A., Gunduz I. E., Tsotsos C., Kyratsi T., Doumanidis C. C., Rebholz C. Synthesis of reactive Al/Ni structures by ball milling // Intermetallics. – 2010. – Vol. 18. – No. 11. – P. 2219–2223.
54. Hadjiafxenti A., Gunduz I. E., Doumanidis C. C., Rebholz C. Spark ignitable ball milled powders of Al and Ni at NiAl composition // Vacuum. – 2014. – Vol. 101. – P. 275–278.
55. Dossi S., Paravan C., Maggi F., Galfetti L. Enhancing micrometric aluminum reactivity by mechanical activation // Energetic Materials Frontiers. – Singapore: Springer, 2020. – P. 17–44.
56. Ganiev I., Aliev F., Odinazoda H., Safarov A., Usmonov R. Corrosion of indium doped E-AlMgSi aluminum conductor alloy (Aldrey) // Modern Electronic Materials. – 2021. – Vol. 7. – P. 21–30.
57. Коротких А. Г., Сорокин И. В., Слюсарский К. В., Архипов В. А. Зажигание борсодержащих высокоэнергетических материалов на основе окислителя и полимерного связующего // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – № 6. – С. 928–935.

58. Malkin A. I., Klyuev V. A., Popov D. A., Ryazantseva A. A., Savenko V. I. Physical and chemical mechanics of the synthesis of boron-containing composite powders // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Vol. 94. – No. 3. – P. 490–495.

59. Malkin A. I., Klyuev V. A., Ryazantseva A. A., Savenko V. I. The development of the structure, morphology, and fractional composition of “Al−2B” composite powders in the course of mechanical activation // Colloid Journal. – 2019. – Vol. 81. – No. 6. – P. 703–710.

60. Malkin A. I., Aliev A. D., Klyuev V. A., Savenko V. I., Shiryaev A. A., Ryazantseva A. A. The influence of technological medium composition on the structure-related morphological characteristics of Al–2B composite powders // Colloid Journal. – 2020. – Vol. 82. – No. 4. – P. 403–407.

61. Streletskii A. N., Kolbanev I. V., Borunova A. B., Leonov A. V., Butyagin P. Yu. Mechanochemical activation of aluminum: 1. Joint grinding of aluminum and graphite // Colloid Journal. – 2004. – Vol. 66. – No. 6. – P. 729–735.

62. Streletskii A. N., Pivkina A. N., Kolbanev I. V., Borunova A. B., Leipunskii I. O., Pshechenkov P. A., Lomaeva S. F., Polunina I. A., Frolov Yu. V., Butyagin P. Yu. Mechanical activation of aluminum: 2. Size, shape, and structure of particles // Colloid Journal. – 2004. – Vol. 66. – No. 6. – P. 736–744.

63. Streletskii A. N., Kolbanev I. V., Borunova A. B., Butyagin P. Yu. Mechanochemical activation of aluminum: 3. kinetics of interaction between aluminum and water // Colloid Journal. – 2005. – Vol. 67. – No. 5. – P. 631–637.

64. Stamatis D., Jiang Z., Hoffmann V.K., Schoenitz M., Dreizin E.L. Fully dense, aluminum-rich Al-CuO nanocomposite powders for energetic formulations // Combustion Science and Technology. – 2009. – Vol. 181. – No. 1. – P. 97–116.

65. Streletskii A. N., Sivak M. V., Dolgoborodov A. Yu. Nature of high reactivity of metal/solid oxidizer nanocomposites prepared by mechanoactivation: a review // Mechanochemical Synthesis. – 2017. – Vol. 52. – P. 11810–11825.

66. Dolgoborodov A. Yu. Mechanically activated oxidizer-fuel energetic composites // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2015. – Vol. 51. – No. 1. – P. 86–99.
67. Streletskii A. N., Kolbanev I. V., Vorobieva G. A., Dolgoborodov A. Yu., Kirilenko V. G., Yankovskii B. D. Kinetics of mechanical activation of Al/CuO thermite // Journal of Materials Science. – 2018. – Vol. 53. – No. 19. – P. 13550–13559.
68. Arasteh S., Masoudi A., Abbasi A., Lotfian S. Mechanical activation-assisted solid-state aluminothermic reduction of CuO powders for in-situ copper matrix composite fabrication // Metals. – 2022. – Vol. 12. – No. 8. – Article no. 1292.
69. Khodaei M., Enayati M.H., Karimzadeh F. Mechanochemical behavior of Fe_2O_3–Al–Fe powder mixtures to produce Fe_3Al–Al_2O_3 nanocomposite powder // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43. – No. 1. – P. 132–138.
70. Raimundo R. A., Reinaldo R. S. S., Câmara N. T., Lourenço C. S., Costa F. A., Macedo D. A., Gomes U. U., Morales M. A. Al_2O_3–10 wt% Fe composite prepared by high energy ball milling: Structure and magnetic properties // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – No. 1. – P. 984–991.
71. Umbrajkar M., Seshadri S., Schoenitz M, Hoffmann V., Dreizin E. Aluminum-rich Al-MoO_3 nanocomposite powders prepared by arrested reactive milling // Journal of Propulsion and Power. – 2008. – Vol. 24. – P. 192–198.
72. Bao Q. The preparation of spherical metal powders using the high-temperature remelting spheroidization technology // Materials & Design. – 2020. – Vol. 199. – Article no. 109403.
73. Yolton C.F., Froes F.H. Conventional titanium powder production // Titanium Powder Metallurgy. – 2015. – P. 21–32.
74. Nouri A., Nazari K. A., Hilditch T. An investigation on milling rotation speed and addition time of surfactant in synthesis of Ti-Nb-Mo alloy // Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials: Proceedings of the 2015 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials. – 2015.

75. Soottitantawat A., Peigney J., Uekaji Y., Yoshii H., Furuta T., Ohgawara M., Linko P. Structural analysis of spray-dried powders by confocal laser scanning microscopy // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. – 2007. – Vol. 2. – P. 41–46.

76. Elversson J., Millqvist-Fureby A. Particle size and density in spray drying-effects of carbohydrate properties // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2005. – Vol. 94. – No. 9. – P. 2049–2060.

77. Wu D., Zhang J., Li W., Xu Y., Yang X., Su Y. Morphology of ceramic regulates the deposition behavior and mechanical properties of cold spray additive manufactured Al_2O_3/2024 aluminum matrix composites // Materials Characterization. – 2024. – Vol. 215. – Article no. 114197.

78. Fei Z., Han F., Lu Y., Wen. G. Morphology and structure characterization of hollow granule mold powder for continuous casting // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 26. – P. 907–922.

79. Mursalat M., Hastings D., Schoenitz M., Dreizin E. Microspheres with diverse material compositions can be prepared by mechanical milling // Advanced Engineering Materials. – 2019. – Vol. 22. – Article no. 1900993.

80. Hastings D., Schoenitz M., Dreizin E. Highly reactive spheroidal milled aluminum // Materialia. – 2021. – Vol. 15. – Article no. 100959.

81. Gandhi P. M., Das S., Schoenitz M., Dreizin E. Aluminum powders with modified morphology and enhanced reactivity prepared by emulsion-assisted milling // Combustion and Flame. – 2025. – Vol. 273. – Article no. 114116.

82. Mursalat M., Schoenitz M., Dreizin E. Effect of premilling Al and CuO in acetonitrile on properties of Al·CuO thermites prepared by arrested reactive milling // Combustion and Flame. – 2020. – Vol. 214. – P. 57–64.

83. Schoenitz M., Chintersingh K., Dreizin E. Process-property correlations for spherical composite Al·Ti powders prepared by emulsion-assisted milling // Powder Technology. – 2023. – Vol. 428. – Article no. 118806.

84. Nguyen C., Do D. D. The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 1327–1336.

85. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60. – No. 2. – P. 309–319.
86. Fitsev I. M., Vakhitova M. Yu., Babaev V. M., Bulygina K. S., Rizvanov I. Kh., Fitseva E. I. Methodical aspects of quantitative elemental analysis of organic compounds using automated CHNS-analyzers // Butlerov Communications. – 2019. – Vol. 58. – No. 5. – P. 154–158.
87. Белов Г. В., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем: электронное учебное издание. – Москва: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013. – 96 с.
88. Washburn E. W. The dynamics of capillary flow // Physical Review. – 1921. – Vol. 17. – No. 3. – P. 273–283.
89. Fowkes F. M. Attractive forces at interfaces // Industrial & Engineering Chemistry. – 1964. – Vol. 56. – No. 12. – P. 40–52.
90. Fowkes F. M. Calculation of work of adhesion by pair potential summation // Journal of Colloid and Interface Science. – 1968. – Vol. 28. – No. 3/4. – P. 493–505.
91. Ji L., Shi B. A novel method for determining surface free energy of powders using Washburn's equation without calculating capillary factor and contact angle // Powder Technology. – 2015. – Vol. 271. – P. 88–92.
92. Wang J., Huang Z., Duan H., Yu S., Feng X., Wang G., Zhang W., Wang T. Surface stress effect in mechanics of nanostructured materials // Acta Mechanica Solida Sinica. – 2011. – Vol. 24. – No. 1. – P. 52–82.
93. Zhang Y., Li R., Li X., Yang Y., Chen P., Dong F., Jiang R. Possible effects and mechanisms of ultrasonic cavitation on oxide inclusions during direct-chill casting of an Al Alloy // Metals. – 2018. – Vol. 8. – No. 10. – Article no. 814.
94. Coulet M.-V., Rufino B., Esposito P.-H., Neisius T., Isnard O., Denoyel R. Oxidation mechanism of aluminum nanopowders // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – No. 44. – P. 25000–25008.

95. Trunov M. A., Umbrajkar S. M., Schoenitz M., Mang J. T., Dreizin E. L. Oxidation and melting of aluminum nanopowders // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – No. 26. – P. 13094–13099.
96. Pinto H. P., Elliott S. D. Ab-initio study on the γ-Al_2O_3 surfaces and interfaces // MRS Online Proceedings Library. – 2004. – Vol. 786. – Article no. 63.
97. Ferreira A.R., Martins M.J.F., Konstantinova E., Capaz R. B., de Souza W. F., Chiaro S., Leitao A. A. Direct comparison between two structural models by DFT calculations // Journal of Solid-State Chemistry. – 2011. – Vol. 184. – P. 1105–1111.
98. Menéndez-Proupin E., Gutiérrez G. Electronic properties of bulk γ-Al_2O_3 // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72. – Article no. 035116
99. Bu Z., Xue Y., Zhao X., Liu G., An Y., Zhou H., Chen J. Exploring the crystal structure and electronic properties of γ-Al_2O_3: machine learning drives future material innovations // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – Vol. 16. – No. 44. – P. 60458–60471.
100. Ouyang C. Y., Šljivančanin Ž., Baldereschi A. First-principles study of γ-Al_2O_3 (100) surface // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79. – Article no. 235410.
101. Prins R. On the structure of γ-Al_2O_3 // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol. 392. – P. 336–346.
102. Gutiérrez G., Taga A., Johansson B. Theoretical structure determination of γ-Al_2O_3 // Physical Review B. – 2001. – Vol. 765. – Article no. 012101.
103. Drecun O., Striolo A., Bernardini C., Sarwar M. Hydration structures on γ-alumina surfaces with and without electrolytes probed by atomistic molecular dynamics simulations // The Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – Vol. 126. – No. 44. – P. 9105–9122.
104. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Et. A. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. –. Vol. 21. – Article no. 395502.

Приложение А

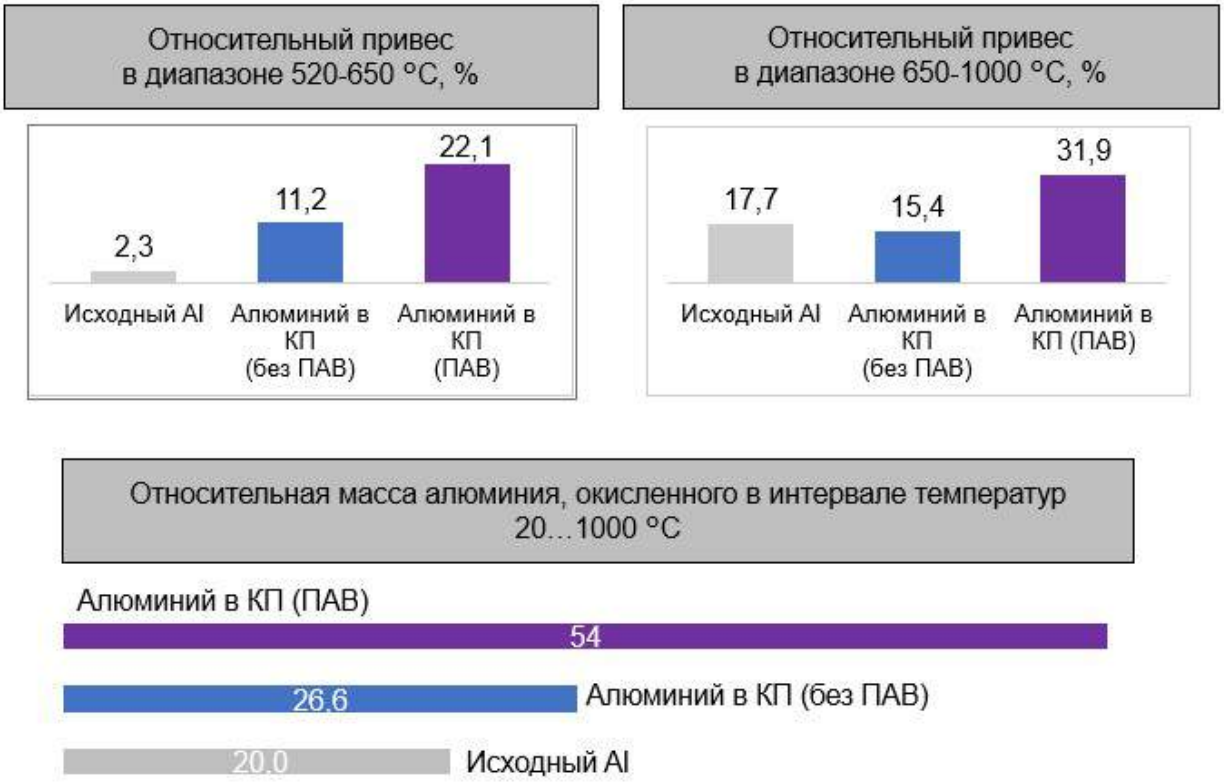


Рисунок А.1 – Ключевые показатели высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков, полученных после обработки в растворах SPAN-80

Приложение Б

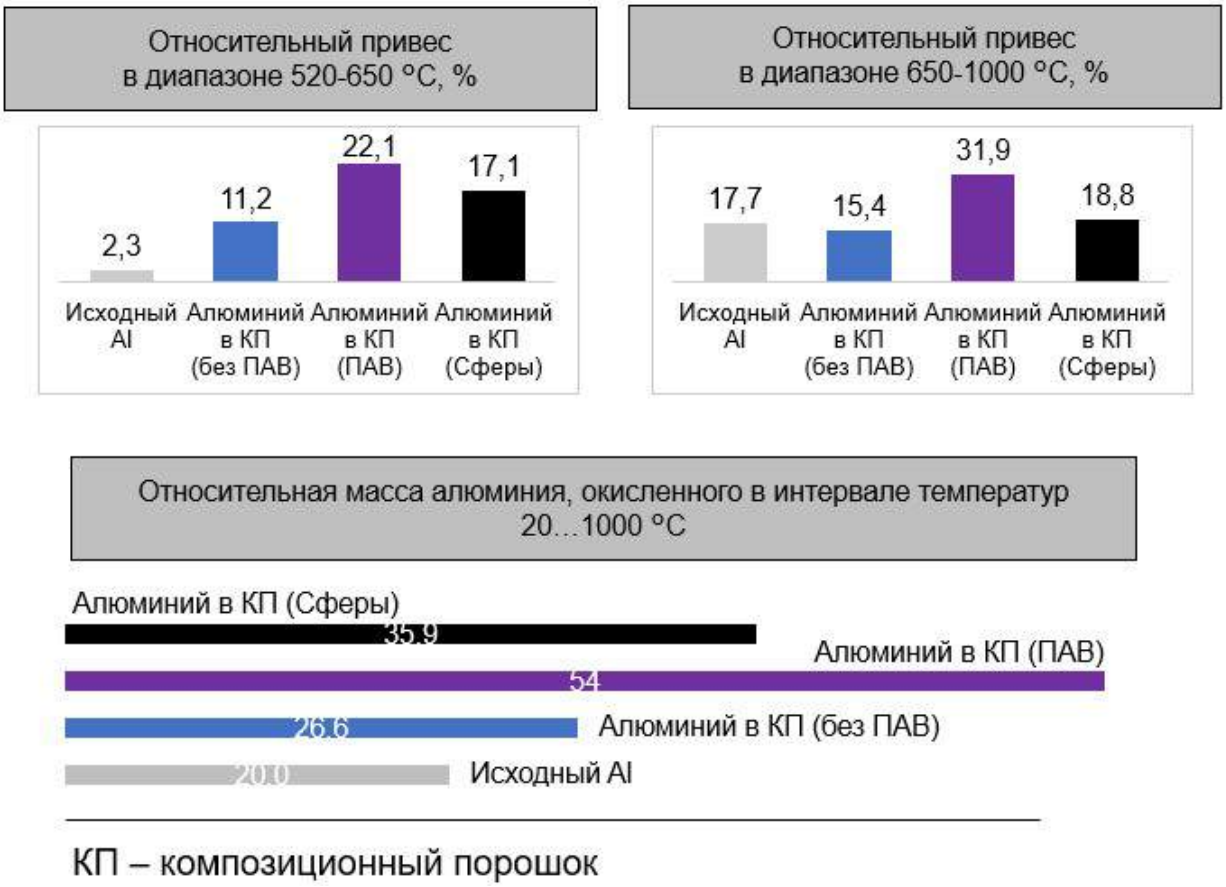


Рисунок Б.1 – Ключевые показатели высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков, полученных после обработки в эмульсии «ацетонитрил-гексан»

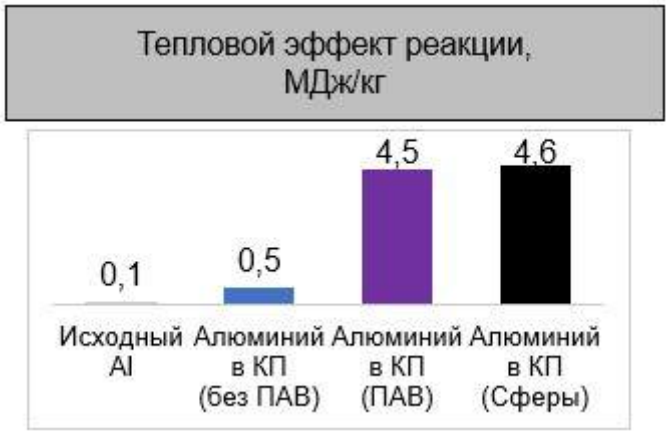


Рисунок Б.2 – Тепловой эффект реакции высокотемпературного окисления (в температурном диапазоне 450-750 °С) алюминия в составе композиционных порошков, полученных после обработки в эмульсии «ацетонитрил-гексан»