



Обзорная статья

УДК 546.62:539.26:548.73

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-8-38

## МЕТОДЫ ТГ, ДСК И СИНХРОТРОННОГО АНАЛИЗА В РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

**В. Г. Шевченко\*, Д. А. Есевич, В. Н. Красильников, А. В. Конюкова**

Владимир Григорьевич Шевченко, д-р. хим. наук; Данил Александрович Есевич, канд. хим. наук;

Владимир Николаевич Красильников, д-р. хим. наук; Алла Вячеславовна Конюкова, без уч. ст.

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620077, Екатеринбург, Первомайская, 91, Россия,  
*shevchenko@ihim.uran.ru, diablohulk@gmail.com, kras@ihim.uran.ru, alla.konyukova.5656@mail.ru*

**Ключевые слова:**  
ванадийсодержащий  
гидрогель, активация и  
полнота окисления,  
алюминий, порошки,  
программируемый нагрев

**Аннотация.** В настоящей работе показаны возможности термического и рентгеновского фазового анализов продуктов взаимодействия при разработке способов модификации порошков на основе алюминия и поиске оптимальных режимов синтеза новых металлических горючих для смесевых энергетических систем различного назначения. Оценена важность и полезность использования комплекса рассмотренных методов для выбора состава и условий синтеза перспективных материалов.

### Для цитирования:

Шевченко В.Г., Есевич Д.А., Красильников В.Н., Конюкова А.В. Методы ТГ, ДСК и синхротронного анализа в решении задачи повышения реакционной способности металлических горючих на основе алюминия // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 8-38.  
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

### Введение

В основе выбора металлических горючих для энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения лежат удельные характеристики тепловыделения при сгорании металлов [1]. Среди металлов наибольший интерес представляют Be, Li, B, Al, Mg, удельная теплота сгорания которых приведена в таблице [2]. Бериллий и продукты его взаимодействия весьма токсичны. Литий неустойчив в условиях хранения и эксплуатации. Наиболее широкое применение нашли порошки Al, Mg, B. Однако, проблема эффективного использования металлических горючих, их энергетического потенциала, с целью повышения эффективности ЭКС различного назначения, в полной мере не решена до настоящего времени. В этом можно убедиться, знакомясь с обзорными работами последних лет, в которых обсуждаются пути модификации порошков алюминия [3-6]. Логичным и эффективным методом повышения реакционной активности представляется уменьшение размера частиц. Так, наноразмерные порошки алюминия обладают очень высокой реакционной способностью [3]. Однако их



применение в смесевых составах твердого топлива сталкивается с трудностями совмещения с горюче-связующими, их стабильностью в условиях хранения, потерями активного металла в технологических процессах приготовления. В связи с этим, наиболее широкое применение нашли порошки алюминия микронных размеров, с содержанием активного металла максимально возможным в процессе получения сферических частиц методом распыления расплава [7]. При этом стоимость таких порошков в десятки раз ниже, чем, например, Al марки «Alex», размер частиц которого около 120-160 нм [8].

На основании результатов исследований, полученных методами термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и фазового анализа продуктов окисления на характерных участках нагревания [9], картина взаимодействия микроразмерных порошков Al представлена на рис. 1.

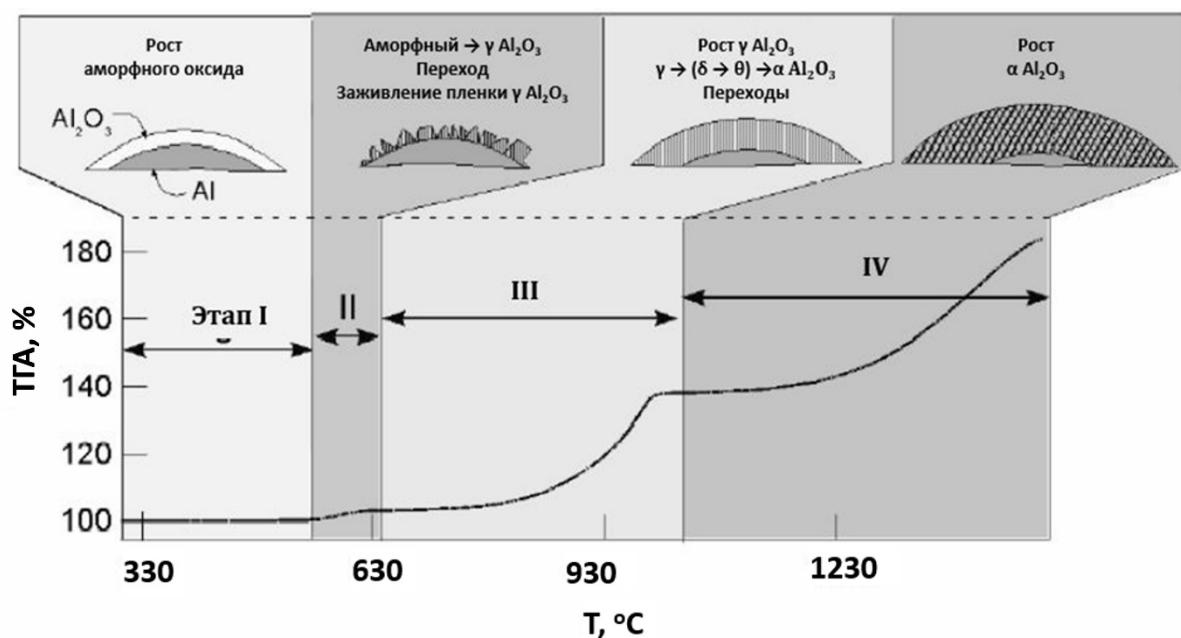


Рис. 1. Схема окисления частиц алюминия [9].

Видно (рис. 1), что в условиях программируемого нагрева на воздухе можно выделить температурные интервалы, которые соответствуют ускорению и торможению процесса взаимодействия. В этих интервалах меняется агрегатное состояние Al (плавление), происходят превращения в оксидном слое на поверхности частиц. Он из аморфного (состояния) переходит в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -форму  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с ростом температуры окислительной среды. Формирование каждой из кристаллических фаз на поверхности дисперсного алюминия обеспечивает доставку кислорода в зону химического взаимодействия. Это связано с нарушением сплошности защитного слоя, вызванным напряжениями, возникающими в результате изменения кристаллической структуры продуктов окисления [9]. Низкая температура плавления алюминия и напряжения, возникающие в процессе плавления из-за разницы коэффициентов термического расширения Al и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приводят к разрыву защитной пленки, что обеспечивает транспорт окислителя, но одновременно приводит к агломерации частиц за счет появления жидкого алюминия.



Таким образом, особенности фазообразования при нагреве дисперсного алюминия в окислительной среде отражают характер проблем использования энергетических возможностей Al в качестве металлического горючего в конденсированных системах различного назначения. Они связаны с укрупнением частиц в момент появления жидкого Al и высокими защитными характеристиками оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , формирующегося на поверхности частиц. Следовательно, для ускорения окисления необходимо воздействовать на свойства продуктов, образующихся в ходе нагрева в окислительной среде.

В монографии [10], на основе анализа фундаментальных физико-химических свойств расплавов Al с редкоземельными элементами (РЗЭ) и особенностей окисления порошков, полученных из них методом распыления, установлено, что на свойства поверхности частиц можно воздействовать, учитывая реакционную и поверхностную активность легирующих элементов, вводимых в алюминиевый расплав. За счет процессов адсорбции в поверхностных слоях происходит концентрирование поверхностно-активного металла, что при малой его концентрации в объеме частиц приводит к увеличению концентрации в поверхности. Это увеличение связано с разностью поверхностного натяжения алюминия и легирующей добавки и тем выше, чем больше эта разница [11]. При этом вторым фактором, оказывающим воздействие на реакционную активность порошков сплавов, является активность окисления самой легирующей добавки. Работы в этом направлении позволили автору [11] разработать схему механизмов процесса окисления частиц Al, легированных активными элементами. На рис. 2 представлена эта схема, из которой следует, что усложнение процесса фазообразования на поверхности частиц порошков сплавов способствует ускорению окисления алюминиевой матрицы.

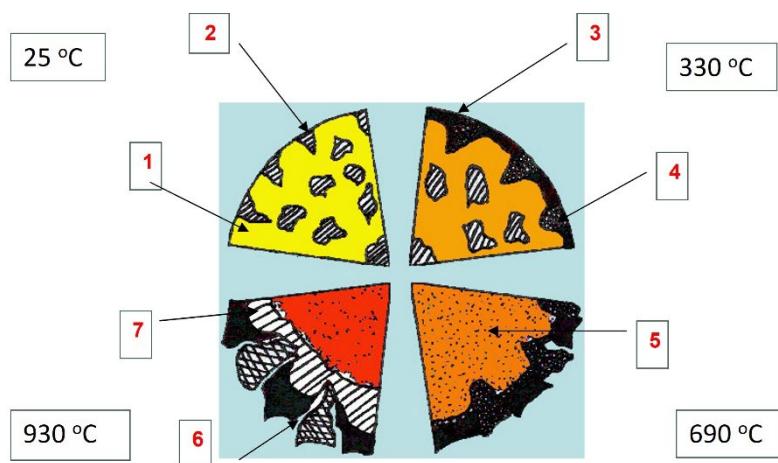


Рис. 2. Структура частицы и оксидной пленки на ее поверхности, меняющейся в процессе нагрева: 1) твердый раствор; 2) интерметаллид; 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RAI}_3$ ; 5) расплав; 6)  $\text{RAI}_3$ ; 7)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (R- редкоземельный элемент)

Для получения этого результата потребовались десятки лет работы по анализу концентрации легирующих элементов на поверхности частиц методами Оже-электронной (ОЖЭ) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии, химического и рентгеновского фазового анализа продуктов взаимодействия после



нагрева до различных температур, электронной микроскопии и изменения удельной поверхности порошков.

Другим способом модифицирования дисперсного алюминия, обеспечивающим воздействие на свойства продуктов взаимодействия на поверхность окисляющихся частиц Al, является использование оксидов переходных металлов. В работе [12] показано, что их положительная роль связана с протеканием термитного взаимодействия с алюминием и возможностью доставки кислорода непосредственно в зону реакции на поверхности окисляющихся частиц. Однако, использование смесей порошков Al с порошками оксидов в процессе изготовления энергетических систем приводит к потере непосредственного контакта между частицами. В связи с этим были разработаны методы, обеспечивающие нанесение оксидантов непосредственно на поверхность частиц [13, 14].

Развитие методов *in situ* исследований гетерогенных реакций в ходе нагрева в газовых средах позволило значительно ускорить получение информации о процессах, определяющих динамику фазообразования и кинетику окисления металлов и сплавов. В институте ядерной физики СО РАН, совместно с сотрудниками института химии твердого тела и механохимии (г. Новосибирск), на базе источника синхротронного излучения были реализованы возможности исследования процессов фазообразования, протекающих непосредственно в ходе программируемого нагрева в газовых средах.

В настоящей работе приведен обзор результатов изучения окисления порошков алюминия, его сплавов с Ca и Ba, полученных методом распыления расплавов, а также дисперсного Al, поверхность которого модифицирована соединениями переходных металлов в виде соответствующих гелей, нанесенных на частицы. Методами ТГ, ДСК и синхротронного рентгеновского фазового анализа непосредственно в ходе программируемого нагрева в воздушной среде получены данные о динамике фазообразования и причинах протекания физико-химических процессов взаимодействия в глубине и на поверхности частиц. Оценены эффективность комплекса использованных экспериментальных методов для обоснования выбора путей активизации окисления металлических горючих на основе алюминия.

Целью работы является оценка потенциала использования экспериментальных методов, позволяющих получить информацию о реакционной активности и динамике фазообразования непосредственно в ходе процессов окисления и горения металлических горючих.

### Методика эксперимента и материалы

ТГ/ДСК анализы чистого и легированного Al проведены на термоанализаторе NETZSHST STA 449 F3 Jupiter с использованием тонкостенных алундовых тиглей при исходной массе образца около 15 мг. Нагрев осуществлялся от 25 до 1200 °C со скоростью 10 °C/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздушным потоком (20% O<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub>) со скоростью 50 мл/мин.

На аналитическом сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) и JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором



(EDX) была изучена морфология частиц легированного алюминия. Химический (элементный) анализ на содержание использованных модификаторов выполнен методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48. Удельную площадь поверхности порошков оценивали методом низкотемпературной десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Размер частиц и распределение по размерам определяли на лазерном анализаторе «Horiba LA 950» (Horiba, Japan) методом лазерной гранулометрии.

Исследования особенностей фазообразования проводились с использованием источника СИ на станциях «Дифрактометрия при высоких давлениях» и «Прецизионная дифрактометрия», смонтированных на четвертом и шестом канале вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 (ЦКП «СЦСТИ», ИЯФ СО РАН) [15, 16]. Для проведения высокотемпературных исследований использовалась камера-реактор XRK-900 (Anton Paar, Австрия). Подача газовой смеси осуществлялась с помощью системы контроллеров потока газа SmartTrak 50 (Sierra, США), при этом проводился контроль продуктов реакции квадрупольным масс-спектрометром (SRS UGA100, США). Нагрев образца объемом около 0,15 см<sup>3</sup> осуществлялся со скоростью 10 °C/мин, при этом скорость подачи газовой смеси составляла 50 мл/мин. Для фазового анализа использовалась порошковая база данных ICDD PDF-2 [17]. Количественный фазовый анализ и уточнение параметров кристаллической решетки были выполнены методом Ритвельда с использованием программы MAUD [18].

## Основная часть

### Синтез сплавов Al-Ca, Ba и порошков на их основе

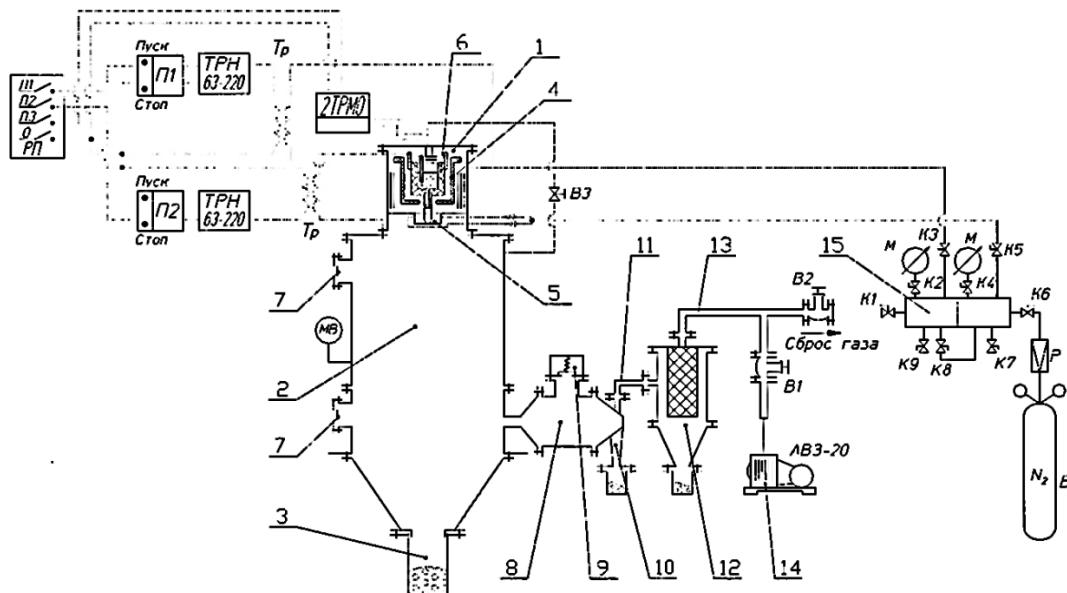
Среди наиболее распространенных методов, таких как восстановление оксидов металлов, гидрометаллургические и карбонильный методы, электролиз водных растворов и солевых расплавов, механическое измельчение, следует выделить диспергирование расплавов. Этот метод имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими промышленными способами, в числе которых сравнительно малые энергозатраты, высокая производительность и технологичность процесса, широкие возможности его автоматизации и экологическая чистота [17]. Распыление особенно эффективно при получении порошков многокомпонентных сплавов, поскольку обеспечивает объемную равномерность химического состава, оптимальную форму частиц. Это связано с перегревом расплава перед диспергированием, приводящим к высокой степени его однородности на атомарном уровне вследствие полного разрушения наследственной структуры твердого состояния и интенсивного перемешивания, а также кристаллизации частиц с высокими скоростями охлаждения (от 10...10<sup>2</sup> до 10<sup>5</sup>...10<sup>6</sup> °C/сек). Изменение скорости охлаждения в широком интервале позволяет воздействовать на микроструктуру и получать частицы с различной величиной зерна, лишенные таких дефектов, как неоднородность распределения легирующих компонентов по объему, управлять размером частиц [18].

Форму частиц распыленных порошков можно видоизменять от идеально сферической до совершенно неправильной, регулируя температуру процесса



распыления между распадом жидкого металла и затвердеванием капли [19]. Все эти факторы позволяют назвать наиболее перспективным методом получения высококачественных металлических порошков именно диспергирование расплавов. В случаях, когда окисление порошка недопустимо или требуется высокая плотность и сферическая форма частиц, применяют распыление нейтральными или инертными газами (азотом или аргоном), что исключает необходимость последующего восстановительного отжига [20].

Порошки сплавов алюминия с Ca и Ba и исходного Al были получены на установке ООО «Распылительные системы и технологии» УР-16-300-0.6-У4, схема которой представлена на рис. 3.



**Рис. 3.** Схема установки для производства порошка сплава алюминия распылением расплава азота:  
1) плавильная печь; 2) камера распыления; 3) сборник порошка; 4) нагреватель; 5) распылительная форсунка; 6) тигель; 7) смотровое окно; 8) циклон; 9) предохранительный клапан; 10) сборник циклона; 11) металлопровод; 12) фильтр; 13) турбогазодувка; 14) форвакуумный насос; 15) газовая рампа; тиристорный регулятор напряжения (ТРН 1.2) для регулирования мощности нагревателя печи и металлопровода.

Температурные режимы распыления основывались на диаграммах состояния Al-Ca, Ba, которые приведены в следующем разделе. Легирование проводили лигатурами составов интерметаллических соединений наиболее богатых алюминием. Перед введением в жидкий алюминий интерметаллиды измельчали до размера частиц не более нескольких десятков микрометров. Измельчение хрупких интерметаллических соединений позволяет сократить время гомогенизации расплава до начала распыления и снизить температуру его перегрева относительно температуры плавления алюминия.

### Ca и Ba и диаграммы состояния двойных систем на основе алюминия

Как отмечалось выше, для ускорения процесса окисления порошков на основе алюминия легирующий элемент, вводимый в расплав Al, должен обладать высокой способностью к окислению и поверхностной активностью по отношению к алюминию в



жидком состоянии. В качестве таких элементов были использованы Ca и Ba. Кальций обладает большой химической активностью по отношению к кислороду. На воздухе он окисляется медленнее щелочных металлов, так как окисная пленка на нем менее проницаема для кислорода. При нагревании кальций сгорает с выделением очень большого количества теплоты [21]:



Поверхностное натяжение кальция составляет  $361 \text{ мДж/м}^2$  [10], что близко или даже ниже поверхностного натяжения наиболее поверхностно-активных из ряда РЗМ европия и иттербия [10].

На диаграммах состояния Al-Ca (рис. 4) в области, богатой алюминием, имеются интерметаллические соединения, характерные и для редкоземельных элементов. Так,  $\text{Al}_4\text{Ca}$  образуется по перетектической реакции при температуре  $700^\circ\text{C}$ , а интерметаллид  $\text{Al}_2\text{Ca}$ , образующийся конгруэнтно, плавится при  $1080^\circ\text{C}$  [22]. Эвтектика, богатая алюминием, определена при температуре  $615^\circ\text{C}$  и содержании 5,3 ат.% Ca, растворимость Ca при этой температуре составляет  $\sim 0,4$  ат.%.

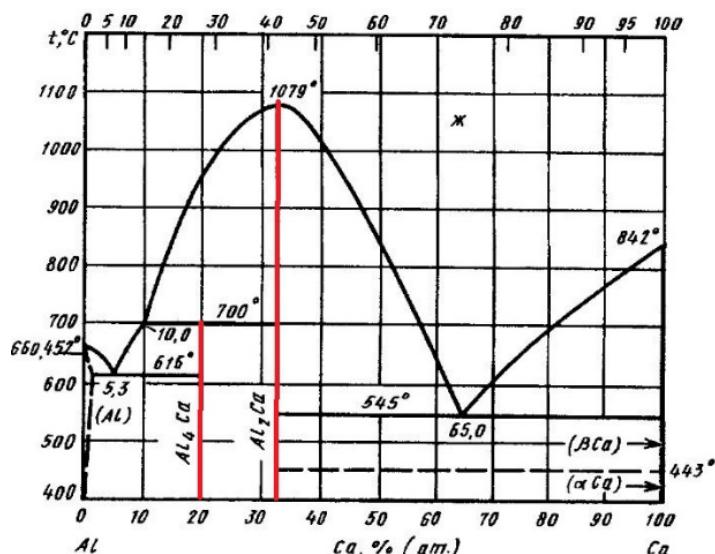


Рис. 4. Диаграмма состояния Al-Ca.

Барий химически активнее кальция. Металлический барий хранят в герметичных сосудах под петролейным эфиром или парафиновым маслом. На воздухе металлический барий теряет блеск, покрывается коричневато-желтой, а затем серой пленкой окиси и нитрида:



Металлический барий применяется для металлургического восстановления большинства металлов, в том числе алюминия [23].

На диаграмме состояния Al-Ba [22], как и в системах Al-РЗМ, имеется три соединения. Наиболее богатым алюминием является  $\text{Al}_4\text{Ba}$ , плавящееся конгруэнтно при температуре  $1105^\circ\text{C}$  (рис. 5).

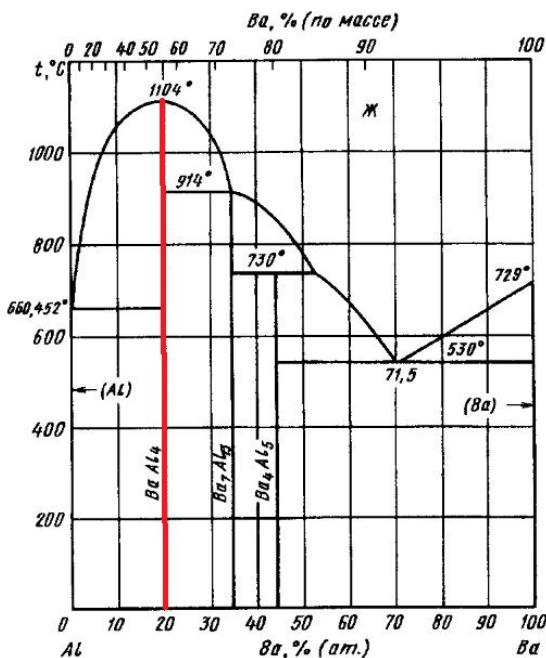


Рис. 5. Диаграмма состояния Al-Ba.

Ранее в работе [24] установлено, что интерметаллиды, находящиеся в структуре сплавов на основе алюминия, играют ведущую роль в процессе окисления порошков, поскольку обладают более высокой реакционной активностью по отношению к кислороду воздуха, чем алюминий. При переходе сплавов в жидкое состояние поверхность металлического ядра обогащается поверхностно-активной добавкой, которая присутствует там в виде упорядоченных микрогруппировок, соответствующих наиболее устойчивому интерметаллиду [25]. Исходя из этого и учитывая результаты работы [26], можно считать, что в системе Al-Ba поверхность частиц будет обогащена Ba, за счет концентрирования на ней интерметаллических группировок состава  $Al_4Ba$ . Такая же тенденция ожидается для системы Al-Ca, где на поверхности частиц будет сосредоточение интерметаллических группировок в виде  $Al_4Ca$  и  $Al_2Ca$ .

На рис. 6 приведены микроизображения порошков сплавов алюминия с Ca и Ba. Оба порошка имеют форму близкую к сферической.

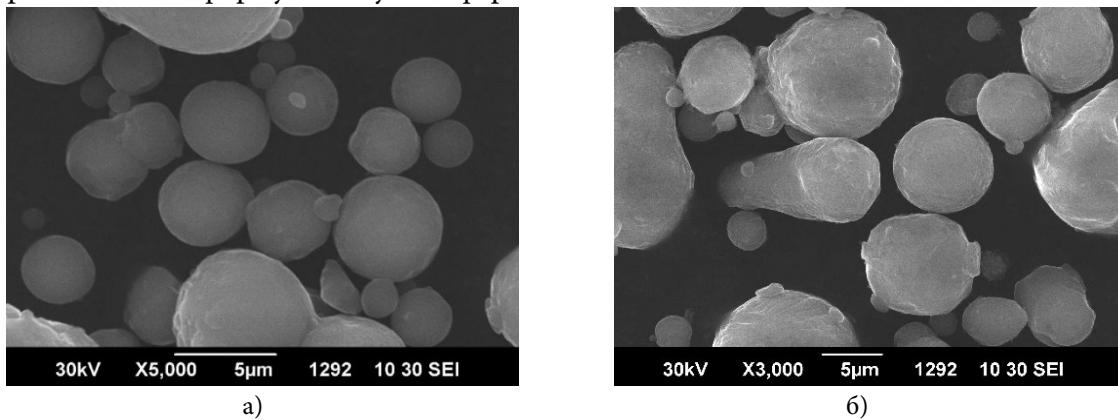


Рис. 6. Микрофотография порошка сплавов Al-Ca (а) и Al-Ba (б).

По данным химического анализа, содержание Ca в порошке составляет около 0,88 ат.%, Ba – 0,26 ат.%. По данным РФЭС [27, 28], концентрация кальция на



поверхности составляет 34 ат.%. Частицы порошка сплава с барием содержат ~ 13 ат.%. Величина удельной поверхности порошка, содержащего Ca равна  $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ , сплава с Ba –  $0,47 \text{ м}^2/\text{г}$ . Средний размер частиц 11 и 5 мкм, соответственно.

Таким образом были получены порошки на основе алюминия, содержащие реакционно- и поверхностно-активные металлы (Ca и Ba) в количестве 1,3 масс.%, исходя из количества лигатуры, введенной в расплав Al перед получением порошков.

### Методы получения модификаторов окисления порошков на основе алюминия и способы их нанесения на поверхность частиц

Для обеспечения тесного контакта модификаторов поверхности частиц алюминия с целью повышения реакционной активности были разработаны способы получения соединений оксидов переходных металлов, которые в форме гелей наносились на поверхность, проникая в ее естественный рельеф, формирующийся в процессе кристаллизации при распылении расплава. После тщательного перемешивания и соответствующей термообработки формировался композиционный порошок с дополнительной оболочкой из оксида переходного металла. В качестве примера ниже приведены два разработанных метода модифицирования Al оксидами  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### Модифицирование $\text{V}_2\text{O}_5$

Метод основан на термолизе  $\text{V}_2\text{O}_5$  путем выливания его расплава в интенсивно перемешиваемую дистиллированную воду. В этом случае происходит формирование гидрогеля  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  мгновенно при контакте расплава с холодной водой. При этом практически весь ванадий в геле находится в пятивалентном состоянии. Содержание ванадия в геле можно регулировать путем упаривания, вплоть до пастообразного и даже твердого состояния, то есть до образования ксерогелей с минимальным содержанием воды особой структуры [13, 29]. Гель может наноситься с использованием вакуумной фильтрации или, в случае пастообразного состояния, смешением компонентов.

По данным сканирующей электронной микроскопии пропитка гелем  $\text{V}_2\text{O}_5$  не приводит к изменению формы частиц исходного порошка Al (рис. 7). Адсорбционные измерения показали увеличение удельной поверхности, а пропускание порошка через воронку Холла – значительное повышение сыпучести [29].

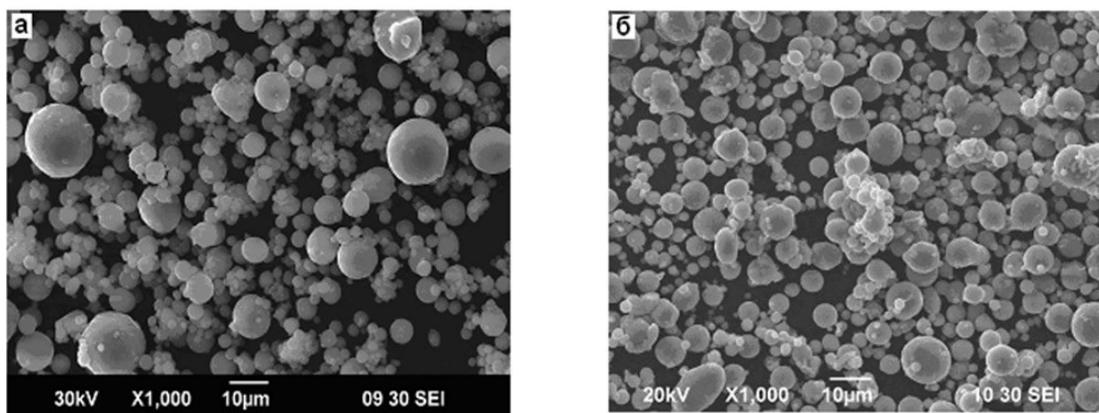


Рис. 7. Морфология частиц Al: а) исходный; б) модифицированный  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



### Модификация формиатом железа

Модификацию проводили согласно запатентованной методике [30] путем смешения порошка металла с гелем основного формиата железа (II) состава  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ , для получения которого была использована методика, основанная на взаимодействии нитрата железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) с разбавленной муравьиной кислотой при слабом нагревании. Раствор выдерживали при  $80^\circ\text{C}$  до прекращения выделения газообразных продуктов и затем выпаривали при той же температуре до образования объемного оранжевого осадка основного формиата железа, который отделяли от маточного раствора вакуумной фильтрацией и сушили на воздухе при  $50^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Для приготовления модифицированного порошка алюминия необходимое количество  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  растворяли в дистиллированной воде при  $80^\circ\text{C}$  и охлаждали до комнатной температуры. После этого смешивали с порошком Al в фарфоровой чашке. Для удаления воды и разложения формиата железа образец просушивали при  $100^\circ\text{C}$  в течение 0,5 ч и затем прокаливали при  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Температура прокаливания была выбрана на основании данных термического анализа, согласно которым при нагревании на воздухе разложение  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  протекает экзотермично в один этап.

После модификации поверхности порошка алюминия оксидом железа в количестве 2 масс.% в пересчете на металл поверхность частиц становится более шероховатой (рис. 8).

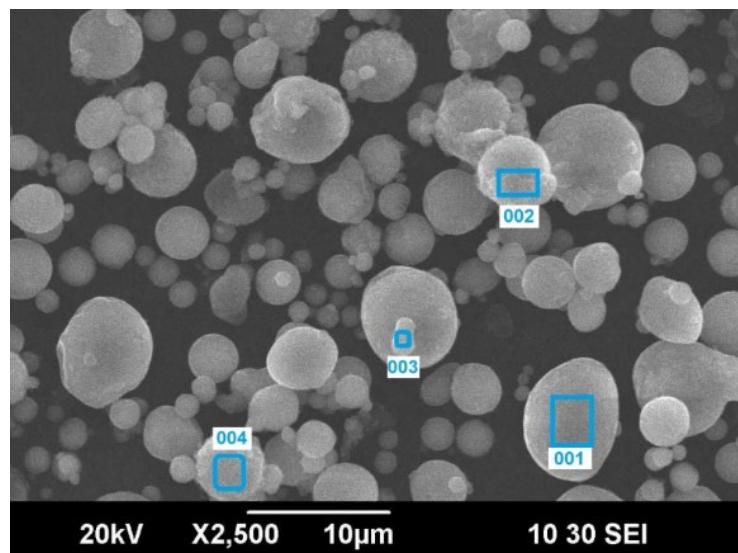


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка Al, модифицированного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Локальный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) подтверждает наличие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности частиц, а содержание Fe в образце близко к расчетному.

### Результаты изучения окисления порошков на основе алюминия, полученного методами ТГ и ДСК

На рис. 9 представлены результаты исследования окисления порошка алюминия, полученного распылением расплава [27].

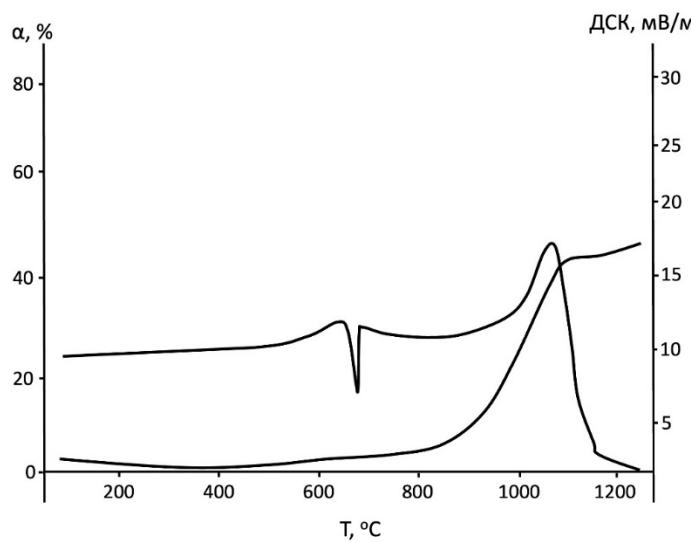


Рис. 9. Кривые ТГ и ДСК исходного алюминия.

На начальном этапе взаимодействия (550–700 °C) наблюдается экзотермический эффект, который связан с нарушением защитных свойств оксида алюминия на поверхности частиц за счет перехода аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в кристаллическую  $\gamma$ -форму и эндотермический эффект плавления образца Al. Выше температуры плавления в исследуемых режимах нагрева на кривой ДСК появляется единственный максимум при температуре около 1060 °C. Удельная теплота, выделяющаяся в результате окисления, составляет 1840 Дж/г, а полнота окисления составляет около 41%.

Для сплава Al-Ca (рис. 10) характерна более сложная картина тепловыделения на участке активного окисления [27].

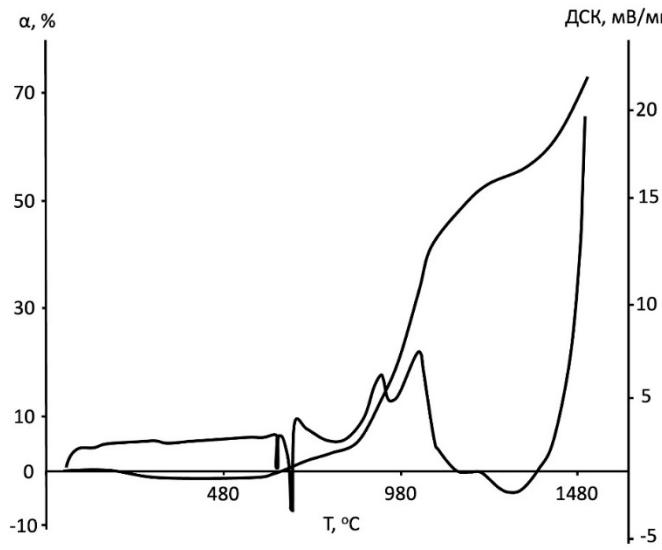


Рис. 10. Кривые ТГ и ДСК сплава Al-Ca.

В этом случае на кривой ДСК наблюдается два максимума: первый – около 920 °C, а второй – при температуре приблизительно 1030 °C. При этом удельная теплота составляет 2104 Дж/г, а с учетом теплоты в районе первого максимума – 686 Дж/г, практически совпадающего с температурой плавления сплава. Степень превращения составляет около 73%, что свидетельствует об увеличении активности окисления.



В случае порошка сплава Al-Ba [28] сразу после плавления окисление ускоряется и на кривой ДСК фиксируется экзотермический эффект, площадь которого соответствует 265 Дж/г (рис. 11).

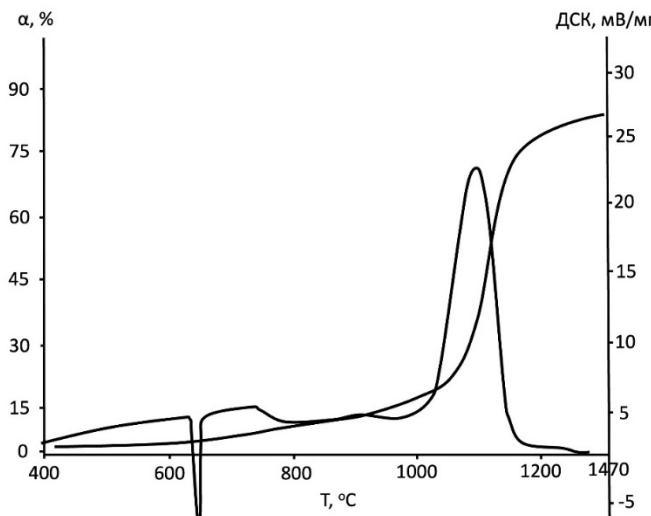


Рис. 11. Кривые ТГ и ДСК сплава Al-Ba.

За ним следует второй участок ускорения окисления с максимумом тепловыделения при 1110 °С. Удельное тепловыделение при этом возрастает до 9026 Дж/г. Суммарное выделение тепла за период нагрева образца до максимальной температуры более чем в 8 раз выше, чем для чистого (исходного) порошка алюминия. Степень превращения при этом около 85%.

На рис. 12 приведены кривые ТГ и ДСК порошка Al, модифицированного нанесением на его поверхность геля на основе  $V_2O_5$ . Для удобства сравнения полученного порошка представлены также данные по исходному алюминию, не подвергнутому модификации.

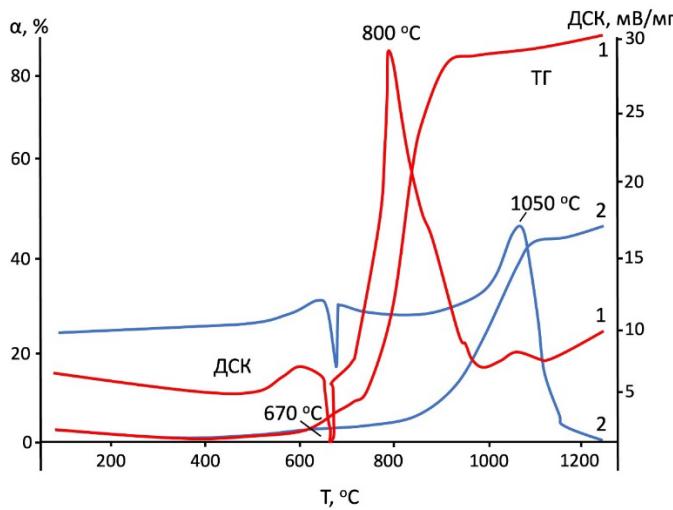


Рис. 12. Кривые ТГ и ДСК: 1 – Al, модифицированный гелем  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  при концентрации ванадия 0,78 масс.%; 2 – исходный алюминий.

Процесс окисления порошка в этом случае начинается уже при температурах около 500 °С, что ниже точек плавления Al (660 °С) и  $V_2O_5$  (678 °С). Кривая ДСК при концентрации ванадия металлического 0,78 масс.%, имеет экзотермический эффект с



максимумом при 800 °C, что на 250 °C ниже, чем у исходного порошка алюминия. Степень превращения при температуре 1000 °C более 80%, в то время как не модифицированный порошок алюминия при данной температуре окислился приблизительно на 20%.

По своей реакционной активности, в процессе нагрева на воздухе, представленный состав не уступает и даже превосходит порошок «Alex», полученный методом взрыва алюминиевой проволоки. Степень превращения порошка «Alex» при температуре 1000 °C составляет 69% [8].

Наряду с оценкой реакционной активности разрабатываемых модифицированных порошков металлических горючих, данные по термогравиметрии и сканирующей калориметрии позволяют оптимизировать поиск новых модификаторов и условий их нанесения на поверхность порошков. Известно, что использование добавок [31-33] оксидов  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ , являющихся сильными окислителями и направляющими реакции на поверхности по термитному типу, активизируют сгорание алюминия. Однако практический интерес представляют те модификаторы, которые могут быть совмещены с порошками металлов в гелеобразном состоянии, обеспечивая тесный контакт с их поверхностью, что важно в процессе получения смесевых композиций энергетических систем.

С этой целью был осуществлен поиск модификаторов из ряда формиатов марганца, железа, кобальта и никеля, осуществлен их синтез и исследовано влияние на реакционную активность порошка алюминия [34]. Сами формиаты были исследованы на термоанализаторе при нагреве до 400 °C в воздушной среде. На рис. 13 представлены кривые ТГ и ДСК формиатов Mn, Fe, Co, Ni. Полученные результаты были использованы при выборе условий формирования покрытий на поверхности порошков алюминия.

В зависимости от температурных режимов и газовой среды, в которой производится модифицирование, на поверхности частиц можно сформировать оксидное или металлическое покрытие.

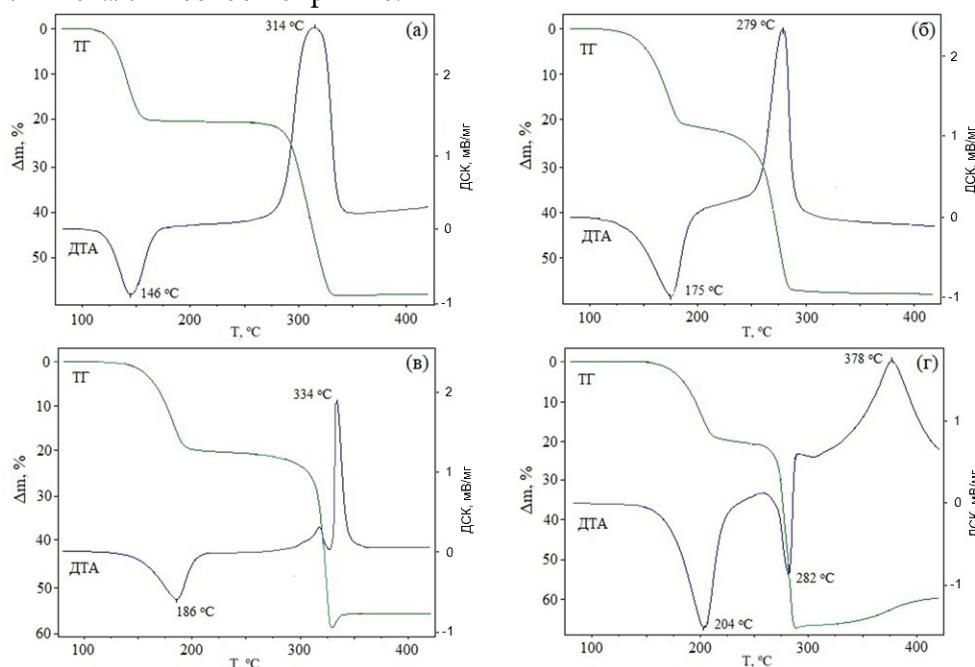
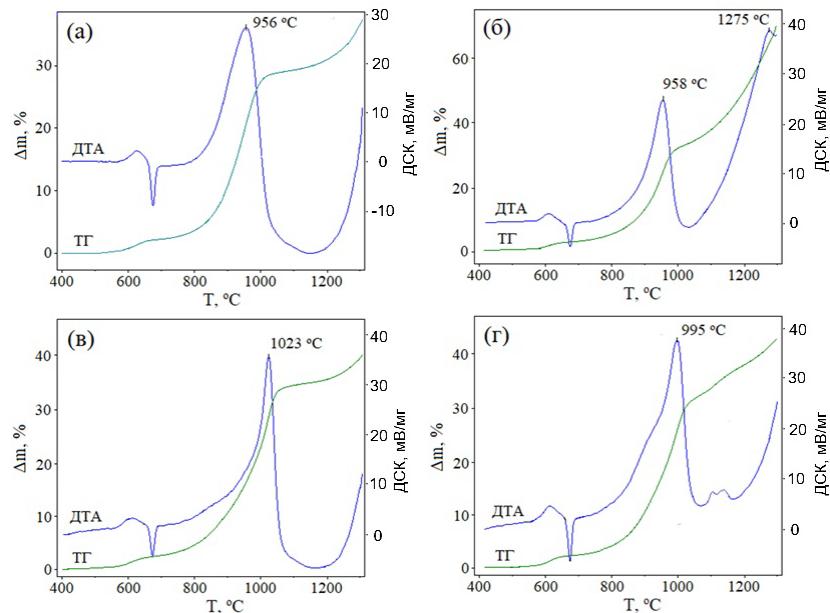


Рис. 13. Кривые ТГ и ДСК M( $\text{HCOO}$ )<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, где M = Mn (а), Fe (б), Co (в), Ni (г).



В качестве примера на рис. 14 приведены кривые ТГ и ДСК образцов порошка алюминия сферического дисперсного (АСД-4), модифицированных пропиткой растворами  $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , где  $M = Mn, Fe, Co, Ni$  из расчета 2 масс.% на содержание металлов.



**Рис. 14.** Кривые ТГ и ДСК образцов порошка АСД-4, модифицированных пропиткой растворами  $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , где  $M = Mn$  (а),  $Fe$  (б),  $Co$  (в),  $Ni$  (г), после нагревания на воздухе при  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин.

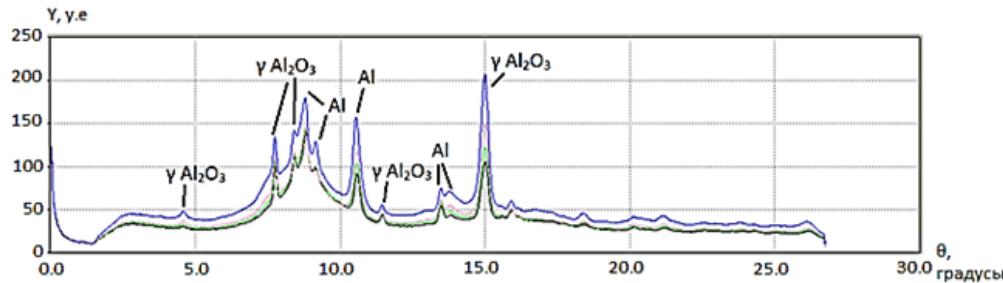
Из рис. 14 следует, что заметное повышение степени окисления имеет место только при модификации формиатом железа.

Из приведенных примеров видно, что разработанные модификаторы значительно повышают реакционную активность порошков на основе алюминия.

### Результаты рентгеновского фазового анализа с использованием источника синхротронного излучения

#### Порошок алюминия

Информация о фазовом составе образца, нагреваемого непосредственно в фокусе потока излучения, позволяет в одном опыте получить картину взаимодействия Al, подробно представленной на рис. 15. На рис. 15 приведены дифрактограммы порошка АСД-4 при различных температурах нагрева, выше температуры плавления алюминия.



**Рис. 15.** Дифрактограмма порошка АСД-4 при температурах: черная линия –  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; зеленая –  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; синяя –  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



На фоне галло жидкой фазы на дифракционных спектрах фиксируются четкие линии образующихся в ходе окисления оксидных фаз. При этом их интенсивность растет по мере увеличения температуры. Следует отметить, что на момент получения этой информации возможности методики были ограничены съемкой с шагом несколько десятков градусов. Но даже в этом случае, высокая чувствительность детектора позволяла фиксировать небольшие количества образующихся продуктов взаимодействия.

### Алюминий, модифицированный Ca

По результатам дифракционных исследований (рис. 16) методом СИ можно утверждать, что исходный образец состоит из трех фаз: твердого раствора кальция в алюминии, интерметаллида  $\text{Al}_4\text{Ca}$  и небольшого количества соединения  $\text{Al}_2\text{Ca}$ . Такая картина сохраняется вплоть до температуры плавления, происходит только смещение пиков, что связано с увеличением параметров решетки вследствие теплового расширения.

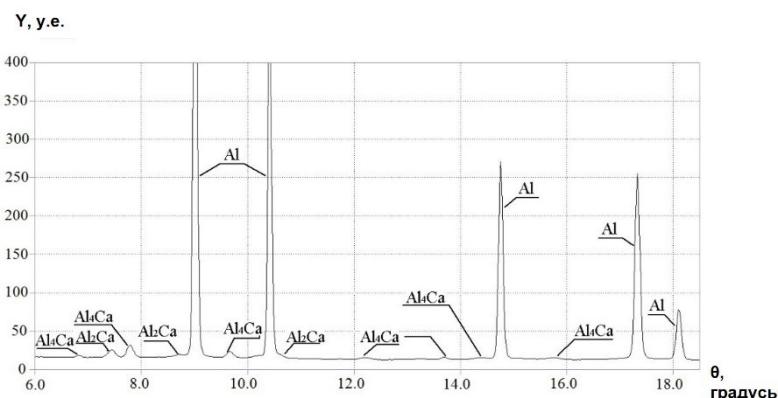


Рис. 16. Дифрактограмма порошка Al-Ca при температуре 500 °C.

После плавления пики от алюминия и интерметаллидов исчезают, появляются пики от фаз корунда, гроссита ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) и chi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  на фоне рассеяния от жидкого сплава (рис. 17).

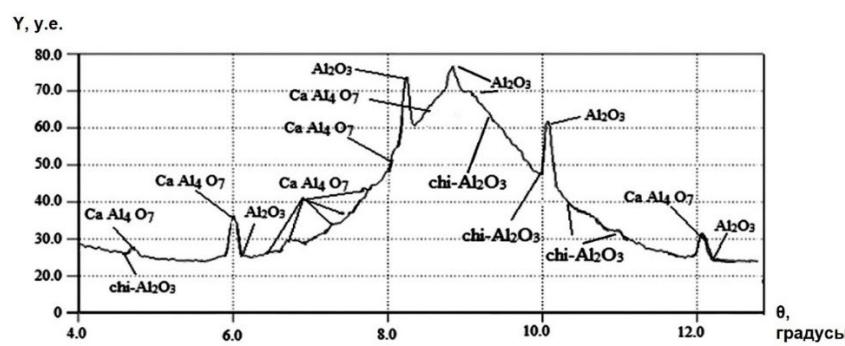


Рис. 17. Дифрактограмма порошка Al-Ca, нагретого до 750 °C.

При дальнейшем нагреве, вплоть до максимальной температуры, присутствуют фазы корунда, гроссита и chi- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Жидкая фаза при нагреве до 1000 °C сохраняется. С ростом температуры значительно увеличивается количество и интенсивность линий оксида алюминия и гроссита –  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  (рис. 18).

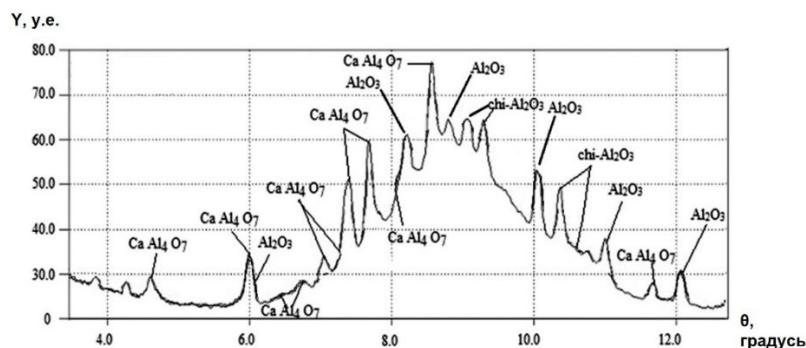


Рис. 18. Дифрактограмма порошка Al-Ca, нагретого до 1000 °C.

На рис. 19 представлены результаты термического исследования порошков: сплав Al-Ca (1) в сравнении с исходным алюминием (2).

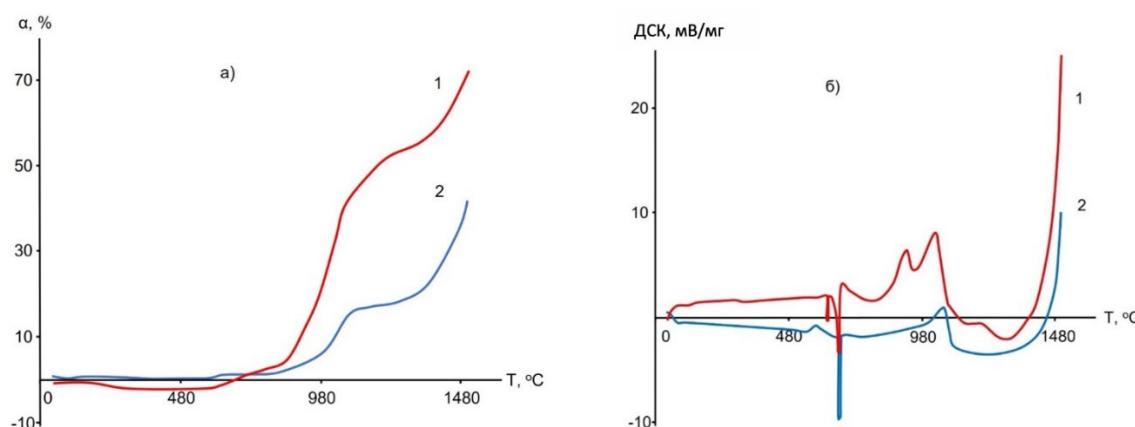


Рис. 19. Кривые ТГ (а) и ДСК (б): 1) сплав алюминия с кальцием; 2) чистый алюминий.

Из рис. 19 следует, что в интервале температур 1025÷1280 °C полнота превращения легированного кальцием порошка в два и более раз выше, чем у чистого алюминия. Даже при максимальной температуре нагрева 1480 °C полнота окисления порошка сплава в 1,65 раза выше.

Сопоставление полученных результатов свидетельствует о том, что наличие в структуре исходной частицы сплава трех фаз (два интерметаллида и алюминий) значительно изменяет термокинетические закономерности окисления алюминия. Начиная с 730 °C, процесс окисления резко активизируется. При этом кроме оксида алюминия появляется гроссит –  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , образующийся при взаимодействии оксидов кальция и алюминия.

Таким образом, легирование алюминия кальцием, обладающим высокой поверхностной активностью по отношению к алюминию и реакционной активностью при взаимодействии с кислородом, значительно повышает полноту окисления порошка на основе алюминия. Особенно явно это выражено на начальных этапах взаимодействия, при температурах до ~ 1280 °C. По-видимому, в этом температурном интервале, за счет постоянной подпитки поверхности жидкого сплава кальцием, расходуется основная масса легирующей добавки, определяющей особенности окисления. Выше 1280 °C, как это видно на рис. 19, ход кривых ТГ аналогичен.



Такой характер взаимодействия подтверждает схему возможного механизма окисления, предложенную в работе [11].

### Алюминий, модифицированный Ba

Аналогичные исследования были проведены для системы Al-Ba. Как показали результаты дифракционных исследований порошка Al-Ba (рис. 20а), исходный фазовый состав порошка (Al,  $\text{Al}_4\text{Ba}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) сохраняется вплоть до температуры плавления эвтектики, при которой на дифрактограмме появляется широкий максимум рассеяния от жидкой фазы (рис. 20б).

По данным [22] эвтектика плавится при температуре 651-652 °С, что согласуется с наблюдавшейся при нагреве температурой 650 °С.

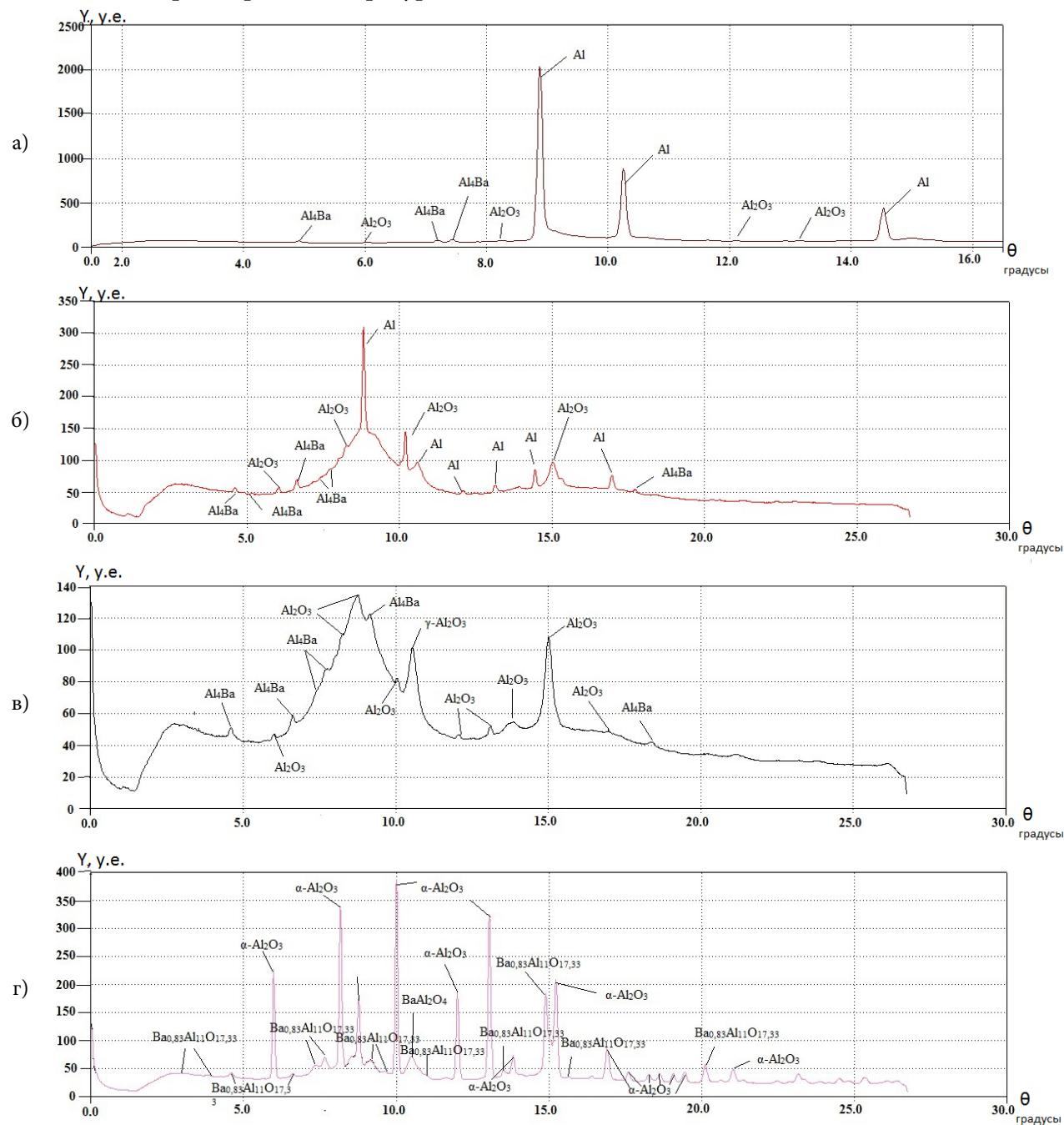


Рис. 20. Дифрактограммы образца Al-Ba при: а) 500 °С; б) 650 °С; в) 750 °С; г) 1000 °С.



При последующем росте температуры, в процессе анализа фазового состава продуктов окисления рентгенодифракционным методом, наблюдается рост интенсивностей максимумов, отвечающих интерметаллиду  $\text{Al}_4\text{Ba}$  (рис. 20в), который при дальнейшем нагреве окисляется с образованием двойных оксидов  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$  (рис. 20г). Появление в слое продуктов окисления этих фаз, наряду с  $\gamma$  и  $\alpha$  – формами индивидуального оксида алюминия, снижает защитные свойства барьерного слоя, поскольку они имеют разные структуры и физико-механические характеристики. Это подтверждают данные электронной микроскопии исходного порошка и продуктов окисления (рис. 21).

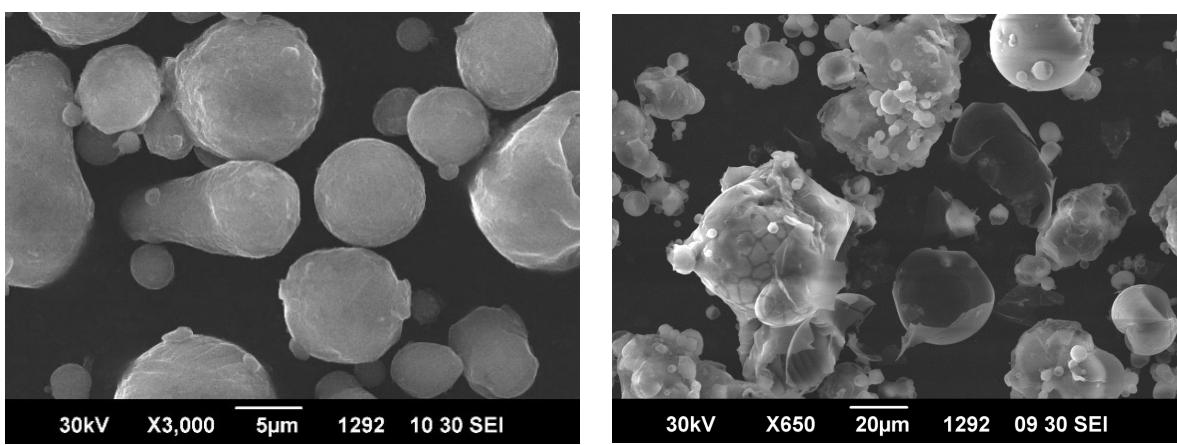


Рис. 21. Морфология частиц порошка Al-Ba: а) исходный; б) окисленный при нагреве до 1000 °С.

Видно, что продукты окисления имеют осколочную форму полых оболочек оксидов и более мелкие фрагменты. Такая картина фазообразования, приводящая к облегчению доступа кислорода воздуха к металлической поверхности, находит подтверждение на кривых ТГ и ДСК (рис. 22).

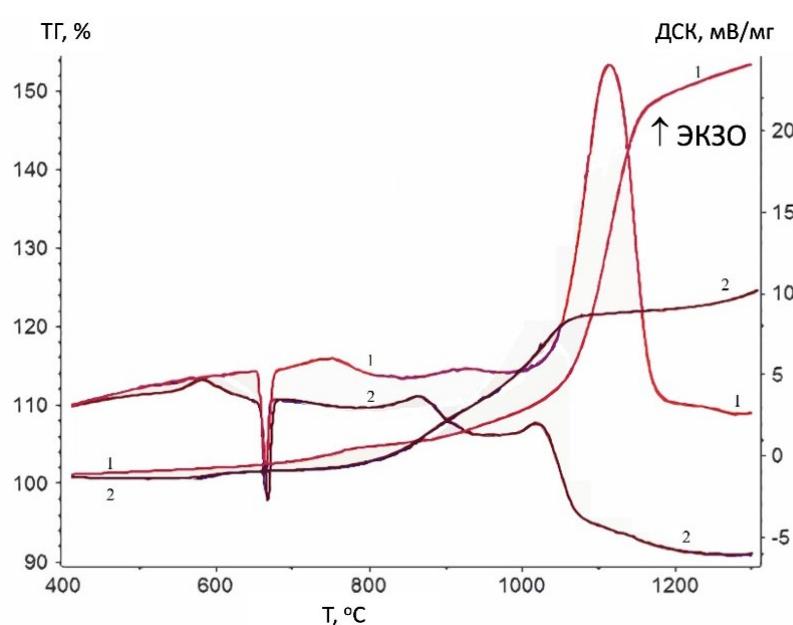


Рис. 22. Кривые ТГ и ДСК: 1) – сплав Al-Ba ( $S_{y\Delta} = 0,47 \text{ м}^2/\text{г}$ ); 2) – Al ( $S_{y\Delta} = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

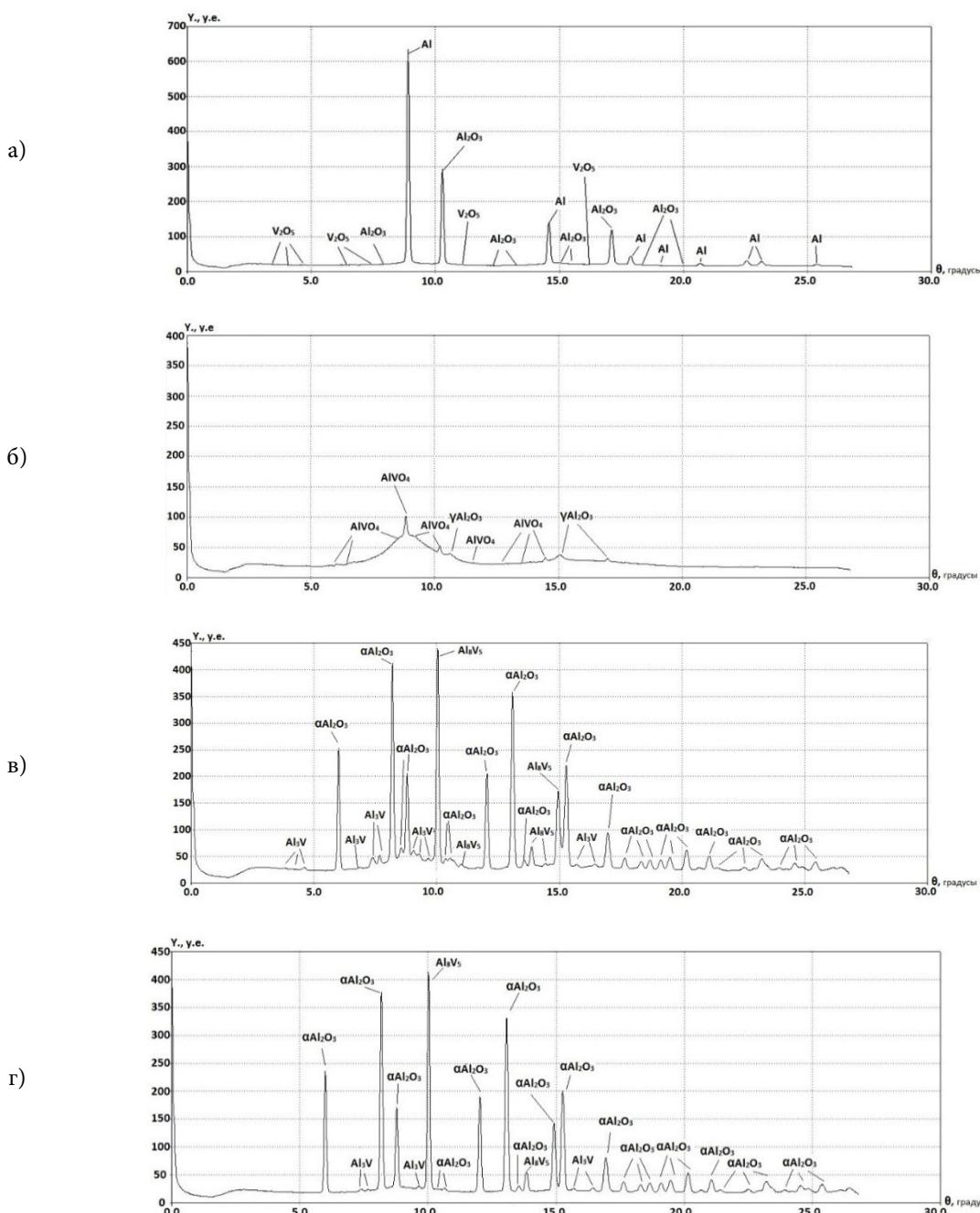


Сравнение термограмм свидетельствует о том, что до температуры плавления порошок чистого алюминия окисляется энергичнее сплава. Как было установлено ранее [35], это связано со снятием диффузионных ограничений в процессе перехода аморфного оксида алюминия в кристаллическую  $\gamma$ -форму  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что обуславливает экзотермический эффект с удельным тепловыделением 237 Дж/г. Далее следуют эндотермические эффекты плавления алюминия и сплава, а при дальнейшем нагреве значительно более эффективно окисляется порошок сплава. Сразу же после плавления окисление ускоряется и на кривой ДСК фиксируется экзотермический эффект, площадь которого соответствует 265,1 Дж/г. Затем следует второй этап ускорения окисления, фиксируемый на кривой ТГ изменением наклона и появлением нового экзотермического участка, переходящего в большой экзотермический пик, с максимумом тепловыделения при 1110 °C. При этом удельное тепловыделение составляет 9026 Дж/г. Суммарное выделение тепла за период нагрева образцов до максимальной температуры (1573 °C) для сплава в 8,4 раза выше, чем для порошка алюминия. Максимальная прибыль массы в процессе нагрева порошка Al с удельной поверхностью 0,4 м<sup>2</sup>/г составляет 44% от прибыли на порошке сплава Al с Ba.

Таким образом, высокая поверхностная и химическая активность как Ca, так и Ba позволяют рекомендовать их в качестве эффективной добавки, модифицирующей характеристики порошков на основе алюминия, используемых в качестве горючих в энергетических конденсированных системах.

### Алюминий, модифицированный V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Результаты дифракционных исследований, с использованием СИ при нагревании образца модифицированного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> порошка АСД-4 до 650 °C, показали, что на начальной стадии окислительного процесса фазовый состав представлен Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 23а). Выше этой температуры, то есть после перехода алюминия и модификатора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в жидкое состояние (рис. 23б), на дифракционных спектрах появляются линии AlVO<sub>4</sub> при одновременном исчезновении линий, соответствующих всем кристаллическим формам оксидов металлов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Дальнейший рост температуры приводит к появлению на дифрактограмме интенсивных максимумов от оксида алюминия ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и слабых рефлексов, обусловленных формированием интерметаллидов составов Al<sub>3</sub>V и Al<sub>8</sub>V<sub>5</sub> (рис. 23в), присутствующих на фазовой диаграмме системы Al-V [22]. На дифрактограммах образцов, снятых при максимально возможной температуре в условиях эксперимента 1100 °C, интенсивность линий, принадлежащих металлическим фазам, заметно снижается, исчезает галло от жидкой фазы (рис. 23г). Полученные результаты согласуются с приведенными данными [36] о ходе процессов взаимодействия в термитной системе на основе металлического алюминия и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Рис. 23.** Дифрактограммы алюминия, модифицированного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при температуре: а) 500 °C; б) 650 °C; в) 900 °C; г) 1100 °C.

Исходя из анализа полученных экспериментальных и литературных данных [37-39], схему механизма воздействия добавок  $V_2O_5$  на процесс окисления АСД-4, можно представить в следующей последовательности. При плавлении жидкий алюминий разрушает оксидную оболочку и вступает в контакт с  $V_2O_5$ , который при температуре около 680 °C также переходит в жидкое состояние и взаимодействует с оксидом алюминия по реакции (4), образуя  $AlVO_4$ :



Одновременно протекающее интенсивное окисление алюминия, сопровождающееся ростом температуры образца, приводит к плавлению  $\text{AlVO}_4$  [40].



Многообразие практически одновременно протекающих процессов в объеме и на поверхности образца, связанное с поливалентностью ванадия, способствует эффективному переносу кислорода в зону реакции, что приводит к интенсивному саморазогреву системы.

Позднее [41], в результате подробного дифракционного анализа в условиях съемки с малым температурным интервалом образование  $\text{AlVO}_4$  имело место при температуре 600 °C (рис. 24), близкой к температуре образования  $\text{AlVO}_4$  ( $T=620$  °C), оцененной в [36] при изучении взаимодействия компонентов смеси состава 33% Al – 67%  $\text{V}_2\text{O}_5$  с использованием высокотемпературного рентгенофазового анализа.

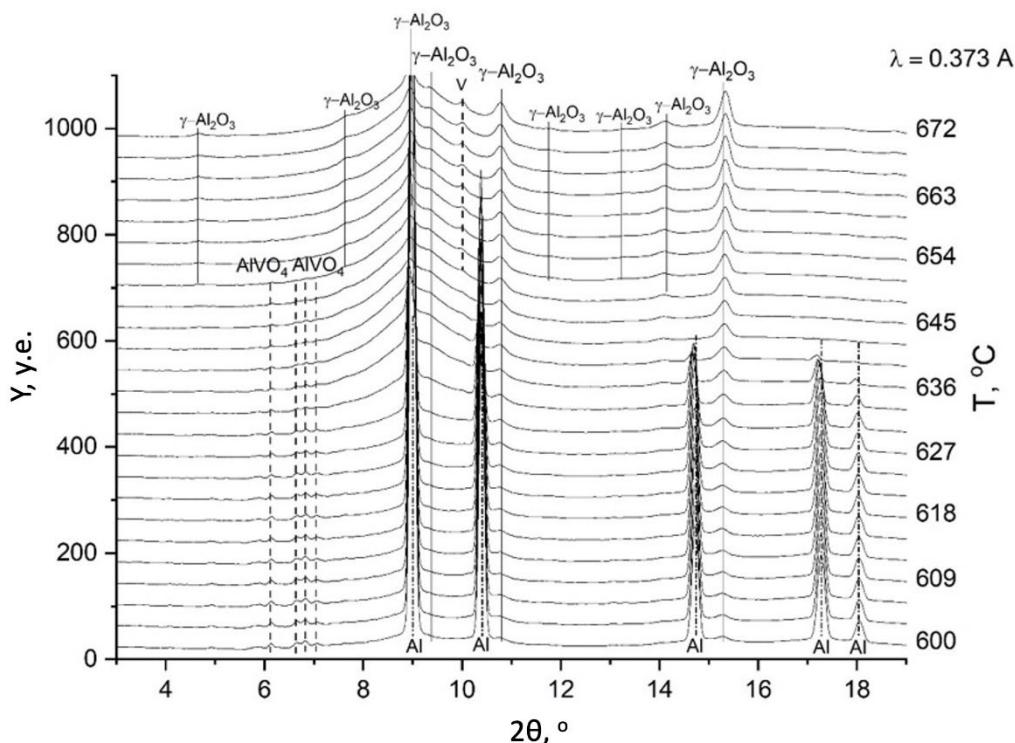


Рис. 24. Серия дифрактограмм системы Al- $\text{V}_2\text{O}_5$  при 600-672 °C.

Следует отметить, что определение температур процессов в условиях интенсивного окисления и горения является весьма сложной задачей, решение которой приводит к достаточно высоким погрешностям. В [36] относительная погрешность определения температуры составляла около 5%. В этих же пределах оценивается погрешность в нашем эксперименте, поскольку термопара в корундовом чехле устанавливалась на расстоянии 0,1-0,2 мм от образца и на это же расстояние ниже пучка излучения. Непосредственный контакт термопары с реакционным фронтом в данной схеме метода дифракции осуществить весьма сложно. К реальному снижению температуры начала взаимодействия могут привести и размерные факторы взаимодействующих частиц [42, 43]. Можно предположить, что наноразмерные слои  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , как это установлено выше, методом эллипсометрии, могут вступать во взаимодействие при более низких температурах [42, 43], инициируя процесс окисления.

При дальнейшем нагреве идет формирование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при температуре около 642 °C, исчезают рефлексы кристаллического алюминия. Это свидетельствует о переходе



основной массы алюминия в жидкое состояние, что на 18 °C ниже справочной температуры плавления и говорит о занижении термопарой реальной температуры образца. После плавления отмечается возникновение линий металлического ванадия, зарождение  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и увеличению интенсивности рефлексов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 25).

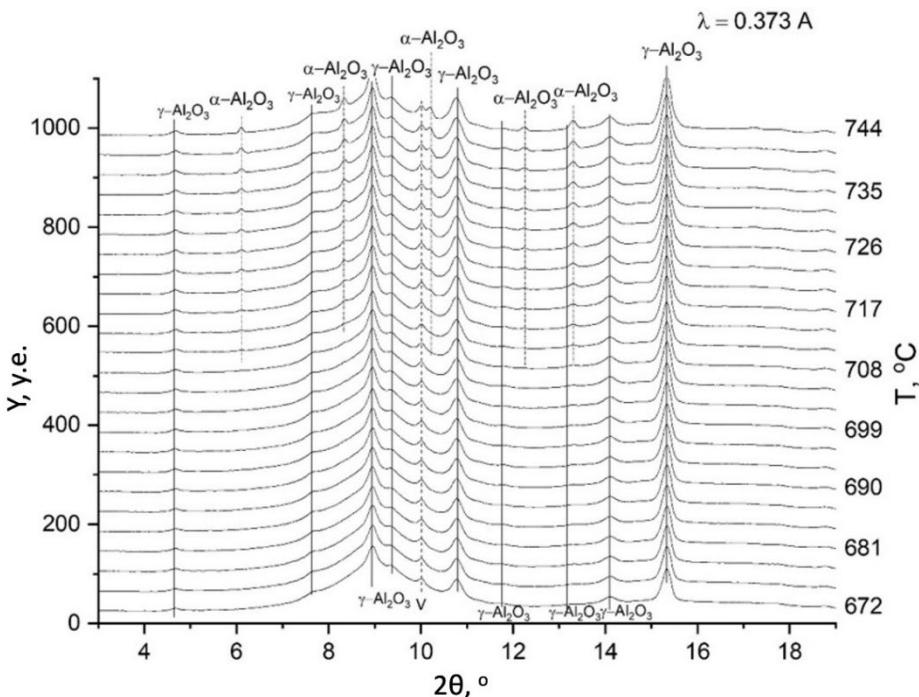


Рис. 25. Серия дифрактограмм системы Al-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 672-744 °C.

Нагревание в интервале 744-798 °C свидетельствует о значительном увеличении количества высокотемпературной модификации оксида  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 26). Сохраняется линия металлического ванадия и лишь при максимальной температуре эксперимента (798 °C) отмечается наличие в продуктах взаимодействия рефлекса, отвечающего VO.

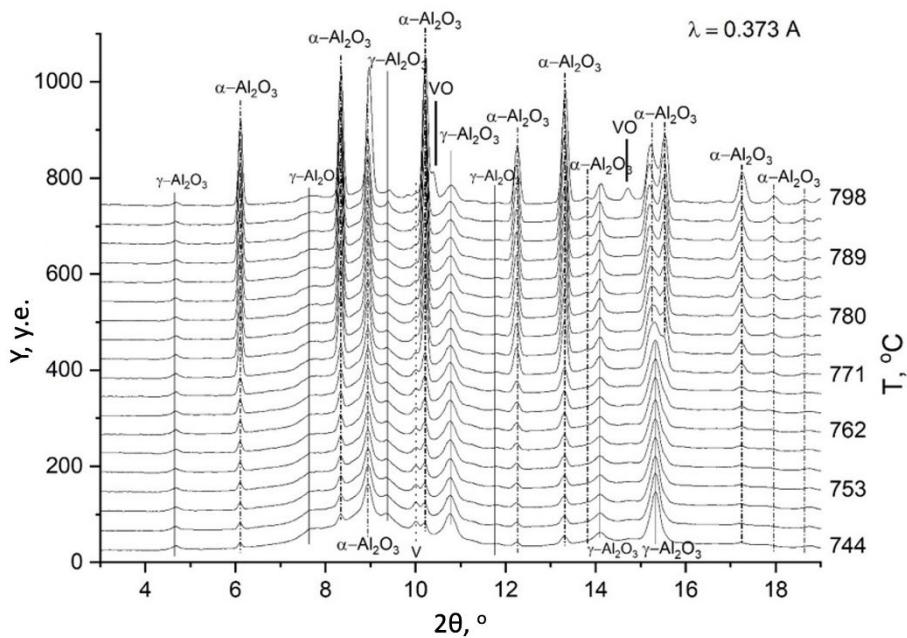


Рис. 26. Серия дифрактограмм системы Al-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 744-798 °C.



Для достоверности оценки полученных дифрактограмм был проведен полнопрофильный анализ фазового состава методом Ритвельда с использованием программного обеспечения MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [44] и баз данных COD (Crystallography Open Database) [45]. В качестве примера, на рис. 27 приведены результаты анализа дифрактограммы, полученной при 600 °C.

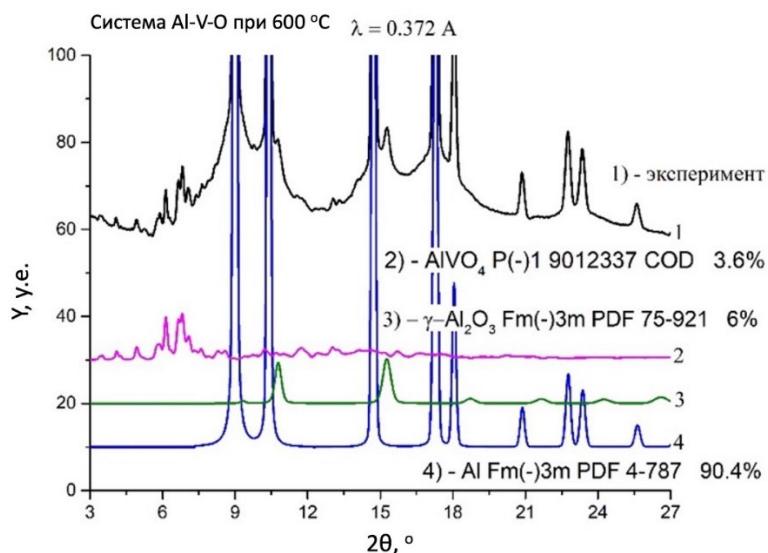


Рис. 27. Дифрактограмма АСД-4, модифицированного  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}n\text{H}_2\text{O}$  при 600 °C.

Из рис. 27 следует, что содержание  $\text{AlVO}_4$  составляет около 3,6 масс.%, остальное – жидкий алюминий и около 6 масс.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Результаты полнопрофильного анализа при температурах 672-772 °C свидетельствуют о содержании металлического ванадия в количестве около 0,8-0,9 масс.%, что хорошо согласуется с результатами химического анализа ванадия в модифицированном слое (0,8 масс.%). Выше 772 °C однозначно идентифицировать фазы, содержащие ванадий, не удается.

Кроме фазовых переходов в оксидном слое и металле, на процесс окисления АСД-4, модифицированного  $\text{V}_2\text{O}_5$ , накладываются химические реакции взаимодействия компонентов системы  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-O}_2$ .

Термитная реакция и реакция образования низкоплавкого оксида  $\text{AlVO}_4$  (4) инициируют окисление алюминия. Постоянные изменения фазового состава продуктов окисления, связанные с поверхностной активностью оксида V и его поливалентностью обеспечивают возмущения, приводящие к потере защитных свойств оксидной пленкой на поверхности частиц и облегчению тепло- и массопереноса в зону химической реакции.

### Алюминий, модифицированный $\text{Fe(OH)(HCOO)}_2$

Для исследования поведения модифицированных гелем порошков АСД-4 в процессе окисления на воздухе по разработанной методике были приготовлены образцы, содержащие 1, 5 и 10 масс.% Fe в расчете на металл. Из данных рентгеновской дифракции методом СИ (рис. 28) следует, что порошки АСД-4, полученные пропиткой гелем и нагреванием на воздухе до 350 °C, помимо оксида железа в форме  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  уже содержат



фазу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При этом интенсивность рефлексов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  возрастает при увеличении количества модификатора.

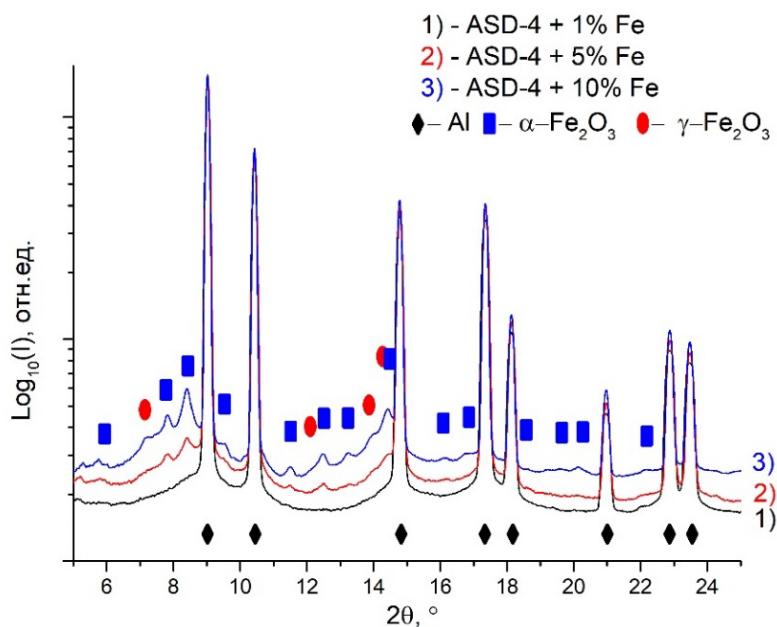


Рис. 28. Дифрактограммы модифицированных порошков алюминия с содержанием 1, 5 и 10 масс. % Fe, полученных путем пропитки гелем  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  и нагревания на воздухе до 350 °C.

Наблюдаемая картина фазообразования может быть обусловлена особенностями термолиза геля, нанесенного на оксидную поверхность частиц порошка алюминия. Согласно [46], фазовый переход  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  начинается выше 350 °C и завершается при температуре 550 °C, что связано с экзотермическими эффектами превращения магнетита в гематит с максимумом на кривой ДТА при температуре 560 °C (рис. 29).

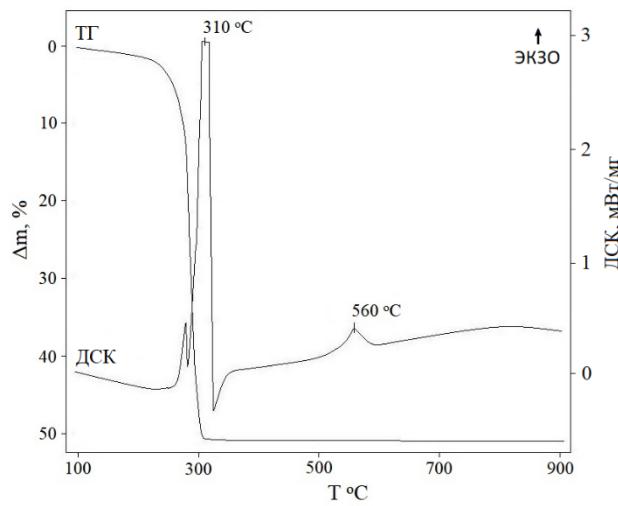


Рис. 29. Результаты термического анализа формиата железа  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  методами ТГ и ДСК.

Процессы в оксидной оболочке на поверхности частиц алюминия при нагреве, связанные с формированием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , также могут оказывать влияние на фазовый переход магнетита в гематит, поскольку происходят с выделением теплоты кристаллизации аморфной фазы оксида алюминия в этом температурном интервале.



На рис. 30 представлены дифрактограммы модифицированного порошка АСД-4 с содержанием 10% Fe, полученные непосредственно в ходе окисления при нагревании в воздушной среде.

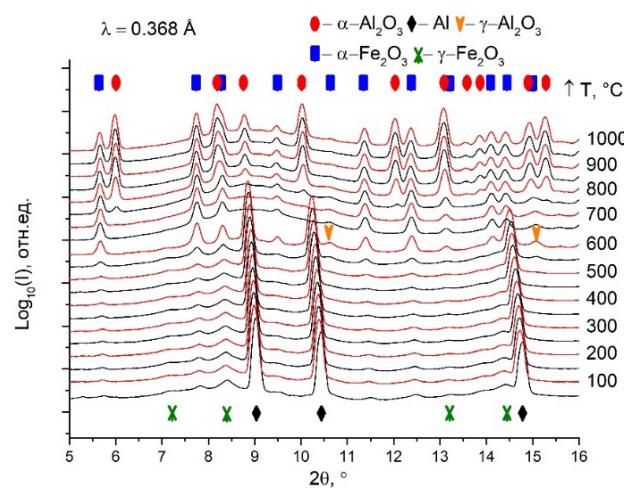


Рис. 30. Дифрактограммы модифицированного порошка алюминия с содержанием железа 10 масс. %.

Как видно, повышение температуры до 500 °C не приводит к значительным фазовым изменениям в образце. При температуре 550 °C исчезают рефлексы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и становятся более интенсивными рефлексы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . После перехода алюминия в жидкое состояние при температуре около 660 °C наблюдается рост концентрации оксида алюминия в форме  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который становится интенсивным при температуре выше 750 °C. В ходе окислительного процесса железо стабилизируется в виде  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и при дальнейшем повышении температуры вплоть до 1000 °C не происходит образование других железосодержащих фаз, например, Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , AlFe,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , наблюдавшихся в качестве промежуточных продуктов при взаимодействии компонентов термитной системы Al –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [47-49].

На рис. 31 в более наглядной форме приведены температурные зависимости количества фаз, образующихся в процессе окисления образца АСД-4 + 10% Fe, где каждый набор точек по температуре – это одна дифрактограмма из рис. 30. Соответственно фазы имеют разный весовой вклад в процессе нагрева.

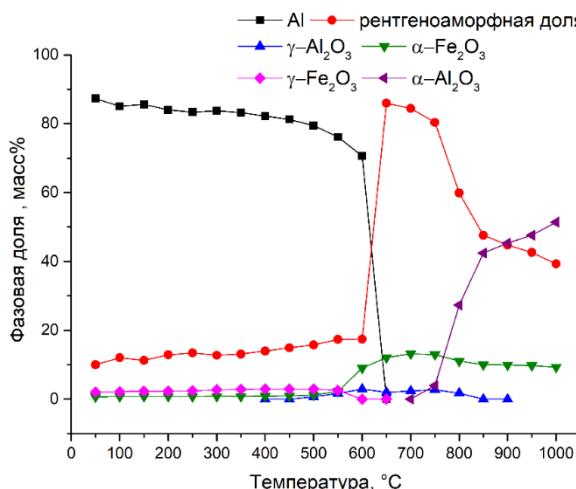


Рис. 31. Зависимость фазового состава образца АСД-4 + 10% Fe от температуры при нагревании на воздухе от комнатной температуры до 1000 °C.



Видно (рис. 31), что около 40% рентгено-аморфной составляющей соответствует количеству жидкого Al в образце при максимальной температуре съемки рентгенограмм (1000 °C). После нагрева в печи сопротивления со скоростью 10 °C/мин. до 1000 °C и охлаждения аналогичного порошка на воздухе до комнатной температуры, полнопрофильный анализ показал наличие 40% Al в виде кристаллической фазы, 54%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и около 6% гематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что хорошо согласуется с приведенным выше количеством рентгено-аморфной фазы и оксида  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 31).

Аналогичная картина фазообразования характерна и для образцов с содержанием железа 1 и 5 масс.%, дифрактограммы которых отличаются лишь более слабым проявлением рефлексов оксидов железа. Повышение концентрации железа приводит к закономерному снижению температуры стадии интенсивного образования фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет окисления Al от 850 °C (1% Fe) до 800 °C (5% Fe) и 750 °C (10% Fe). Следует отметить, что присутствие каких-либо других фаз, кроме Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и полиморфных модификаций Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в исследованных образцах модифицированных порошков АСД-4 методом рентгеновской дифракции установить не удалось. Представленные выше результаты получены на составах, содержащих модификаторы в количествах, близких к оптимальным концентрациям, не приводящих к значительному снижению массы основного горючего (алюминия).

С целью установления закономерностей влияния количества модификатора на примере оксида железа на реакционную активность порошка алюминия марки АСД-4, ниже приведены результаты исследования окисления полученных образцов, методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии при их нагревании в воздушной среде от комнатной температуры до 1400 °C со скоростью 10 °C/мин. Результаты термического анализа представлены в виде кривых ДСК и ТГ на рис. 32.

Из рис. 32а следует, что окисление алюминия в модифицированном порошке с концентрацией железа 1 масс. % начинается ниже 600 °C и сопровождается небольшим экзотермическим эффектом. Далее фиксируется плавление алюминия (~ 660 °C) и ускорение прибыли массы за счет окисления с максимумом тепловыделения при 931 °C и удельной теплотой окисления 5943 Дж/г на участке 800-1060 °C. Выше температуры 1060 °C процесс окисления постепенно ускоряется, но формирование соответствующего ему экзотермического пика не происходит вплоть до 1400 °C. При содержании в порошке 5 масс.% Fe резко возрастает интенсивность следующего после плавления алюминия тепловыделения (рис. 32б). Удельная теплота окисления возрастает до 7423 Дж/г, а температура экзотермического максимума снижается до 910 °C. При дальнейшем росте температуры формируются второй (1290 °C) и третий (1335 °C) экзотермический максимум. Для образца с концентрацией 10 масс.% Fe интенсивность тепловыделения и температура, соответствующая экзотермическому максимуму, поникаются до 4290 Дж/г и 893 °C, а положение пиков второго и третьего максимума немножко смещается в низкотемпературную зону (рис. 32в).

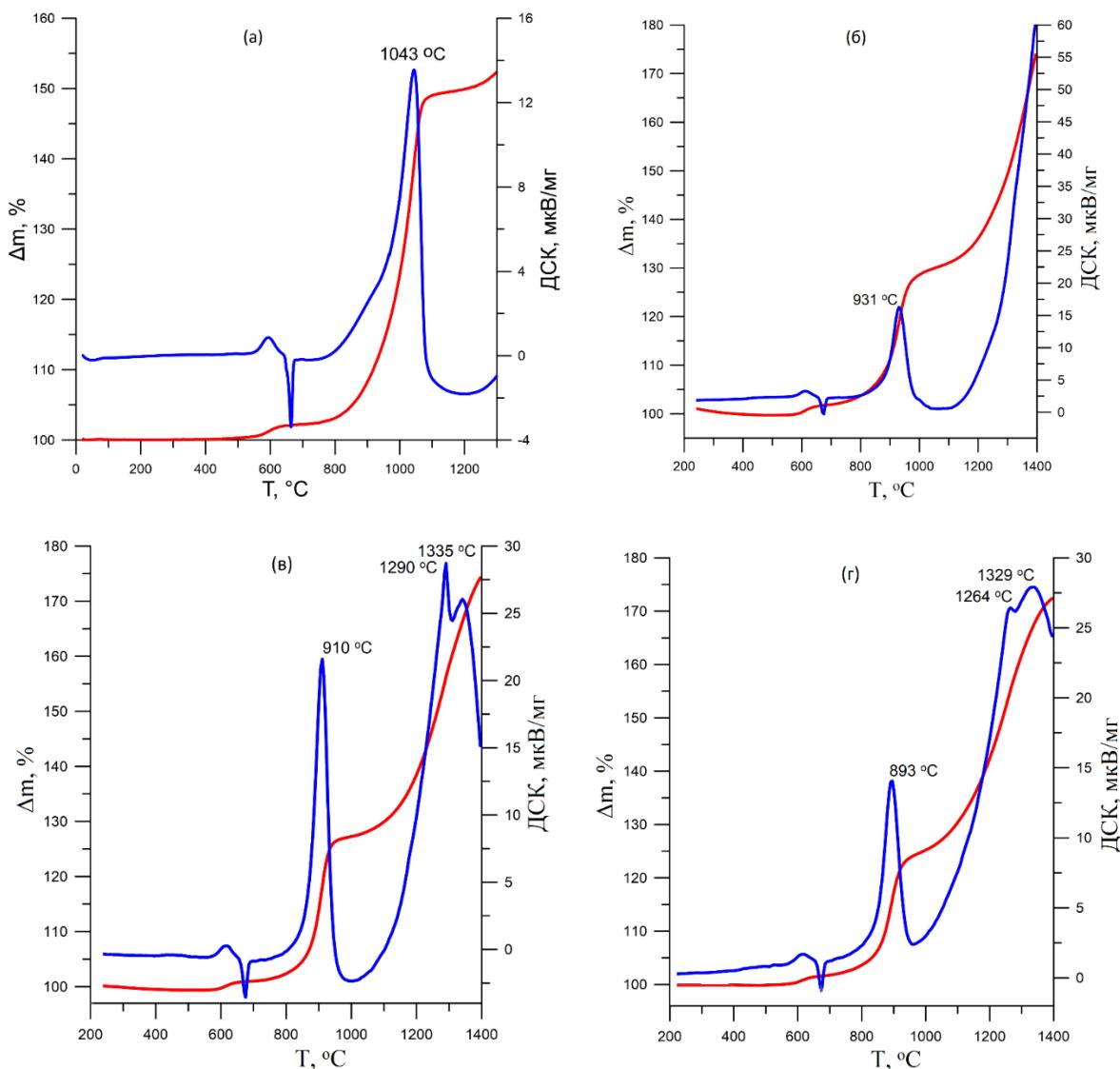


Рис. 32. Кривые ТГ и ДСК порошков АСД-4, исходного (а) и модифицированного гелем  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ : б)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$  масс.-%; в)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5$  масс.-%; г)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10$  масс.-%.

Анализируя результаты приведенных исследований, можно сделать заключение о том, что добавки оксида железа в количествах, не приводящих к значительному снижению содержания алюминия в порошках, активируют окисление порошкообразного металлического горючего кислородом воздуха. Термитное взаимодействие на поверхности частиц (пики на кривых ДСК при 931, 920 и 893 °C) способствует повышению удельного тепловыделения и полноты окисления алюминия. При этом температура воспламенения термитной смеси состава  $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  в вакууме составляет 965 °C [50].

### Заключение

На рис. 1 и 2 представлены схемы окисления частиц алюминия и порошков Al, легированных РЗМ. Эти результаты были получены, как отмечалось выше, после трудоемких исследований на протяжении десятков лет. Используя приведенные в



настоящей работе данные по ТГ, ДСК и рентгеновского фазового анализа непосредственно в ходе программируемого нагрева на воздухе, путем их сопоставления по оси температур, картину окисления, складывающуюся из последовательностей фазообразования, фазовых переходов в оксидных слоях, металлическом ядре можно представить в виде диаграммы, приведенной на рис. 1. На рис. 33 приведена, в качестве примера, подобная диаграмма для алюминия, модифицированного  $V_2O_5$  и чистого Al порошка.

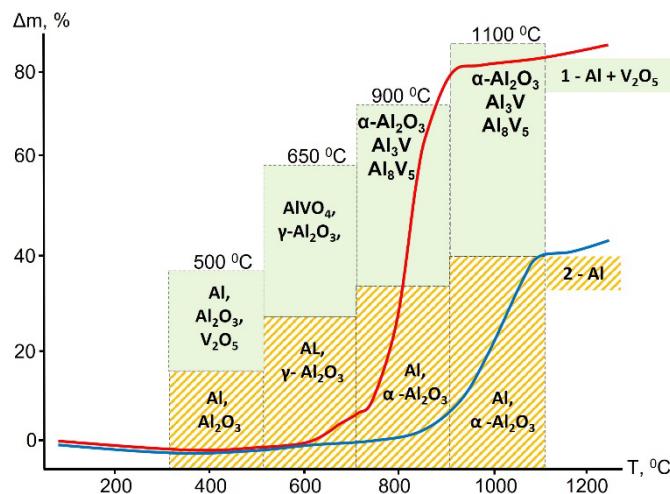


Рис. 33. Кривая ТГ порошка Al-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1) и исходного Al (2) и области формирования фаз в процессе нагрева на воздухе со скоростью 10 °C/мин.

С учетом термитного взаимодействия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с Al, возможность протекания реакций между оксидами, в исследуемой системе процессов роста новых кристаллических фаз, напряжений на границах раздела фаз и других явлений, имея результаты СИ и ТГ/ДСК, в значительно более короткие сроки можно получить исчерпывающую информацию о сравнительных результатах модификации и процессах, определяющих механизм окисления. Совокупность рассмотренных экспериментальных методов обоснования выбора путей активизации окисления металлических горючих, наряду с имеющейся возможностью исследования модельных и реальных смесевых составов ЭКС на новом ускорителе «СКИФ», значительно ускорят создание новых энергоемких материалов.

#### Финансирование:

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института химии твердого тела УрО РАН № 124020600007-8.

#### Конфликт интересов:

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

#### Список источников

- Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Изд-во «Наука», 1972, 294с.



2. Аликин В.Н., Вахрушев А.В., Голубчиков В.Б., Ермилов А.С., Липанов А.М., Серебренников С.Ю. Твердые топлива ракетных двигателей. Под ред. Академика А.М. Липанова, М.: Машиностроение, 2011, 380с.
3. Gromov A.A., Sergienko A.V., Popenko E.M., Slyusarsky K.V., Larionov K.B., Dzidziguri E.L., Nalivaiko A.Y. Characterization Aluminum Powders: III. Non-Isothermal Oxidation and Combustion of Modern Aluminized Solid Propellants with Nanometals and Nanooxides. *Propellants Exlos. Pyrotech.*, 2020, 45, 1-12. DOI: 10.1002/prep.201900163.
4. Glotov O.G. Screening of metal fuels for use in composite propellants for ramjets. *Prog. Aeronaut. Sci.*, 2023, 143, 1-25. DOI: 10.1016/j.paerosci.2023.100954.
5. Liu Y., Wang Y., Liu Y., Zhao B., Liu W., Yan Q., Fu X. High calorific values boron powder: ignition and combustion mechanism, surface modification strategies and properties. *Molecules*, 2023, 28, 1-29. DOI: 10.3390/molecules28073209.
6. Han L., Wang R., Chen W., Wang Z., Zhu X., Huang T. Preparation and combustion mechanism of boron-based high-energy fuels. *Catalysts*, 2023, 13, 1-16. DOI: 10.3390/catal13020378.
7. Гопиенко В.Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения; под ред. А.И. Рудского. СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2012, 356с.
8. Коротких А.Г. Влияние дисперсности порошка алюминия на процессы зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем. Диссертация на соиск. уч. степ. д. ф.- м. н. Томск, 2012, 302с.
9. Еселеевич Д.А. Исследование активности и полноты окисления дисперсного алюминия, модифицированного ПАВ различной природы (Са, Ва, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), дис. канд. хим. наук. Екатеринбург, 2015, 121 с.
10. Кононенко В.И., Шевченко В.Г. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006, 238с.
11. Шевченко В.Г. Влияние легирования на кинетику и механизм окисления порошков сплавов на основе алюминия с редко- и щелочноземельными металлами. *ФГВ*, 2011, 47(2), 45-53.
12. Шевченко В.Г., Волков В.Л., Кононенко В.И., Захарова Г.С., Чупова И.А. Влияние поливанадатов натрия и калия на процесс окисления порошка алюминия. *ФГВ*, 1996, 32(4), 91-94.
13. Шевченко В.Г., Еселеевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. РФ Пат. № 2509790, 2014.
14. Шевченко В.Г., Еселеевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. Влияние ванадийсодержащих активирующих добавок на окисление порошков алюминия. *Химическая физика*, 2014, 33(10), 10-17. DOI: 10.7868/S0207401X14100112
15. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Ya., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.A., Zhulanov V.V. One-coordinate X-ray detector OD-3M. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2009, 603(1-2), 76-79. DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.164
16. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storagering. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2001, 470(12), 80-83. DOI: 10.1016/S0168-9002(01)01029-4.
17. Либенсон, Г.А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1975, 200с.
18. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М.: Металлургия, 1987, 792с.
19. Барка Д., Вейс В. Порошковая металлургия материалов специального назначения. М.: Металлургия, 1977, 376с.
20. Силаев В.А., Путимцев Б.Н. Получение легированных порошков распылением расплавов азотом. Получение, свойства и применение металлических порошков. Киев: ИПМ АН СССР, 1976, 144с.
21. Доронин Н. А. Кальций. М.: Госатомиздат, 1962, 191с.
22. Лякишев П.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т: т 1. М.: Машиностроение, 1997, 992с.
23. Локшин Э.П., Воскобойников Н.Б. Барий и его свойства. Апатиты: КНЦ РАН, 1996, 168с.
24. Шевченко В.Г., Латош И.Н., Григоров И.С., Чупова И.А., Кочедыков В.А. Роль интерметаллидов в процессе окисления порошков систем Al-P3M. *Расплавы*, 2009, (3), 60-68.
25. Быков В.А., Упоров В.Б., Сидоров В.Е. Магнитная восприимчивость разбавленных сплавов Al-Ce при высоких температурах. *Расплавы*, 2006, (6), 19-24.



26. **Волкович А.В., Журавлев И.С., Трофимов И.С., Горбачев А.Е.** Термодинамические свойства бария в жидкких сплавах с алюминием и их прогнозирование для щелочноземельных металлов в других сплавах. *Расплавы*, 2008, (5), 16-24.
27. **Шевченко В.Г., Кузнецов М.В., Бибанаева С.А., Конюкова А.В., Чупова И.А., Латош И.Н., Кочедыков В.А., Еселеевич Д.А.** Поверхностная сегрегация кальция и ее влияние на кинетику окисления порошков сплавов на основе алюминия. *ФПЗМ*, 2012, 48(6), 540-545. DOI: 10.1134/S2070205112050115.
28. **Шевченко В.Г., Еселеевич Д.А., Анчаров А.И., Толочко Б.П.** Влияние бария на кинетику окисления порошка сплава на основе алюминия. *ФГВ*, 2014, 50(6), 28-33. DOI: 10.1134/S0010508214060045.
29. **Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселеевич Д.А., Конюкова А.В., Анчаров А.И., Толочко Б.П.** Влияние  $V_2O_5$  на механизм окисления порошка АСД-4. *ФГВ*, 2015, 51(5), 70-76. DOI: 10.15372/FGV20150508.
30. **Красильников В.Н., Еселеевич Д.А., Конюкова А.В., Шевченко В.Г.** РФ Пат. № 2670440, 2018.
31. **Kumar S., Krishnamurthy N.** Synthesis of V-Ti-Cr alloys by aluminothermy co-reduction of its oxides. *Process. Appl. Ceram.*, 2011, 5, 181-186. DOI: 10.2298/PAC1104181K.
32. **Stamatis D., Zhu X., Schoenitz M., Dreizin E.L., Redner P.** Consolidation and mechanical properties of reactive nanocomposite powders. *Powder Technol.*, 2011, 208(3), 637-642. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.01.002.
33. **Yeh C.L., Wang H.J.** Formation of Ta-Al intermetallics by combustion synthesis involving Al-based thermite reactions. *J. Alloys Compd.*, 2010, 491(1-2), 153-158. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.203.
34. **Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселеевич Д.А., Конюкова А.В.** Окисление порошкообразного алюминия после модификации поверхности формиатами Mn, Fe, Co и Ni. *ФПЗМ*, 2019, 55(1), 25-32. DOI: 10.1134/S0044185619010212.
35. **Шевченко В.Г., Булатов М.А., Кононенко В.И., Чупова И.А., Латош И.Н.** Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия. *Порошковая металлургия*, 1988, (2), 1-5.
36. **Sharipova N.S., Ksandopulo G.I.** Phase and structural transformations and mechanism of propagation of self-propagating high-temperature synthesis in a  $V_2O_5$ -Al mixture. *Combust Explos Shock Waves*, 1997, 33, 659-668. DOI: 10.1007/BF02671798.
37. **Mear F.O., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A.** Structural investigations of rapidly solidified Mg-Cu-Y. *J. Alloys Compd.*, 2010, 496(1), 149-154. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.01.159.
38. **Слободин Б.В., Глазырин М.П., Фотиев А.А.** Фазовый состав ванадийсодержащих шлаков парогенераторов. *Теплоэнергетика*, 1978, (3), 40-43.
39. **Woo K.D., Kim J.H., Kwon E.P., Moon M.S., Lee H.B., Sato T., Liu Z.** Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometer-Sized  $Al_2O_3$  Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and  $V_2O_5$  Composite Particles during Sintering. *Met. Mater. Int.*, 2010, 16, 213-218. DOI: 10.1007/s12540-010-0408-x.
40. **Dabrowska G., Tabero P., Kurzawa M.** Phase relations in the  $Al_2O_3$ - $V_2O_5$ - $MoO_3$  system in the solid state. The crystal structure of  $AlVO_4$ . *J. Phase Equilif. Diffus.*, 2009, 30(3), 220-229. DOI: 10.1007/s11669-009-9503-4.
41. **Шевченко В.Г., Еселеевич Д.А., Попов Н.А., Винокуров З.С., Анчаров А.И., Толочко Б.П.** Окисление порошка АСД-4, модифицированного  $V_2O_5$ . *ФГВ*, 2018, 54(1), 65-71. DOI: 10.15372/FGV20180109.
42. **Андреевский Р.А., Хачоян А.В.** Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов. *Рос. хим. журн.*, 2009, 52(2), 4-14.
43. **Русанов А.И.** Коллоидно-химические аспекты нанонауки: Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение. Минск: Беларус. Навука, 2009, 71-90.
44. A Rietveld extended program to perform the combined analysis: diffraction, fluorescence and reflectivity data using X-ray, neutron, TOF or electrons. Access mode: <http://maud.radiographema.eu> (10.06.2025).
45. Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers. Access mode: <http://www.crystallography.net> (12.06.2025).
46. **Ye X., Lin. D., Jiao Z., Zhang L.** The thermal stability of nanocrystalline maghemite  $Fe_2O_3$ . *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, 31, 2739-2744. DOI: 10.1088/0022-3727/31/20/006.
47. **Duraes L., Costa B.F.O., Santos R., Correia A., Compos J., Portugal A.**  $Fe_2O_3$ /aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2007, 465(1-2), 199-210. DOI: 10.1016/j.msea.2007.03.063.



48. Liu Y., Qian Q., Xu C., Min F., Zhang M. Synthesis of FeAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites by Thermite Reaction. *Asian J. Chem.*, 2013, 25(10), 5550-5552. DOI: 10.14233/ajchem.2013.OH14.
49. Wang Y., Song X.I., Jiang W., Deng G., Guo X., Liu H., Li F. Mechanism for thermite reactions of aluminum/iron-oxide nanocomposites based on residue analysis. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2014, 24(1), 263-270. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63056-9.
50. Monogarov K.A., Pivkina A.N., Grishin L.I., Frolov Y.V., Dilhan D. Uncontrolled re-entry of satellite parts after finishing their mission in LEO: Titanium alloy degradation by thermite reaction energy. *Acta Astronautica*, 2017, 135, 69–75. DOI: 10.1016/j.actaastro.2016.10.031

Поступила в редакцию 11.07.2025

Одобрена после рецензирования 06.08.2025

Принята к опубликованию 20.08.2025