

06

Активированный алюминий для применения в составе энергетических материалов: получение и свойства

© Д.А. Булатников, А.И. Малкин, А.В. Иштуин, А.В. Тимаков, Д.А. Попов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
E-mail: bulatnikov.dm.a@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 апреля 2026 г.
В окончательной редакции 21 июня 2026 г.
Принято к публикации 26 июня 2026 г.

Разработка новых энергетических материалов на основе алюминия требует сочетания высокой реакционной способности и рациональной морфологии частиц, совместимой с современными технологиями промышленной переработки. Предложен новый перспективный метод получения высокореакционноспособных композиционных порошков алюминий–насыщенный углеводородами графитизированный активированный уголь с частицами сфероидальной формы и однородным гранулометрическим составом путем механического легирования в эмульсионной размольной среде ацетонитрил–гексан.

Ключевые слова: композиционный порошок, эмульсия, сфероиды, высокотемпературное окисление.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.19.63595.20731

Повышение реакционной способности порошкообразного алюминия является одним из основных направлений совершенствования смесевых взрывчатых составов и твердых ракетных топлив. Для решения проблемы предлагалось множество методов, включающих использование нанодисперсных порошков [1] и порошков с чешуйчатой морфологией [2], применение сплавов алюминия с более активными металлами [3], легирование алюминия редкоземельными и щелочно-земельными металлами [4], нанесение на частицы алюминия покрытий, замещающих оксидную пленку [5,6], синтез композиционных порошков с высокодисперсными оксидными частицами [7] и т.п. Тем не менее ни один из предлагавшихся методов не привел к созданию эффективных и экономичных алюминийсодержащих наполнителей, обладающих достаточно высоким уровнем скорости предпламенного окисления и сгорания.

В недавней работе [8] был предложен новый метод, основанный на механической обработке смеси порошков алюминия и активированного угля в углеводородных размольных средах. В процессе обработки происходит измельчение хрупких частиц угля, насыщение их углеводородами и внедрение в относительно крупные и пластичные частицы алюминия. Показано, что полученные композиционные порошки чрезвычайно активны в процессах высокотемпературного окисления. Однако использование таких порошков в составе энергетических материалов сталкивается с технологическими трудностями, обусловленными чешуйчатой морфологией и очень неоднородным распределением высокодисперсных частиц угля по объему. По этим причинам целесообразна корректировка метода изготовления композиционных порошков, направленная на улучшение их морфологии и структуры и одновременно обеспечивающая высокий уровень реакционной способности.

Метод получения композиционных порошков сфероидальной морфологии с более или менее однородным распределением компонентов по объему частиц предложен в [9]. Суть метода заключается в проведении механической обработки порошковых смесей в эмульсионной размольной среде. Значимый эффект достигается за счет термодинамически выгодной концентрации частиц в каплях эмульсии и при условии формирования в них концентрированной суспензии.

Далее представлены результаты исследований структурно-морфологических характеристик и реакционной способности композиционных порошков состава алюминий–насыщенный углеводородами графитизированный активированный уголь, полученных путем механической обработки в эмульсионной размольной среде ацетонитрил–гексан.

В качестве исходных реагентов использовались алюминиевый порошок марки АСД-4 и активированный уголь марки БАУ-А. Для снижения загрязнения композиционных порошков продуктами износа размольной гарнитуры уголь предварительно графитизировался небольшим количеством коллоидного графита марки С-1. Изготовление композиционных порошков осуществлялось в мельнице-активаторе с водяным охлаждением „Активатор-4М“ в две стадии. Материал барабанов — сталь 40Х13, шаров — сталь ШХ15. Загрузка порошковой смеси (алюминий — 95 %, активированный уголь — 4 %, коллоидный графит — 1 % по массе) в барабаны из сплава 40Х13 составляла 100 г, шаровая загрузка — 600 г шаров из сплава ШХ-15 диаметром 8 мм, скорость вращения барабанов 1878 rpm.

На первой стадии проводилась 15-минутная обработка смеси порошков алюминия и графитизированного активированного угля в соотношении 95/5 по массе в гексане, на второй полученные порошки обрабатывались

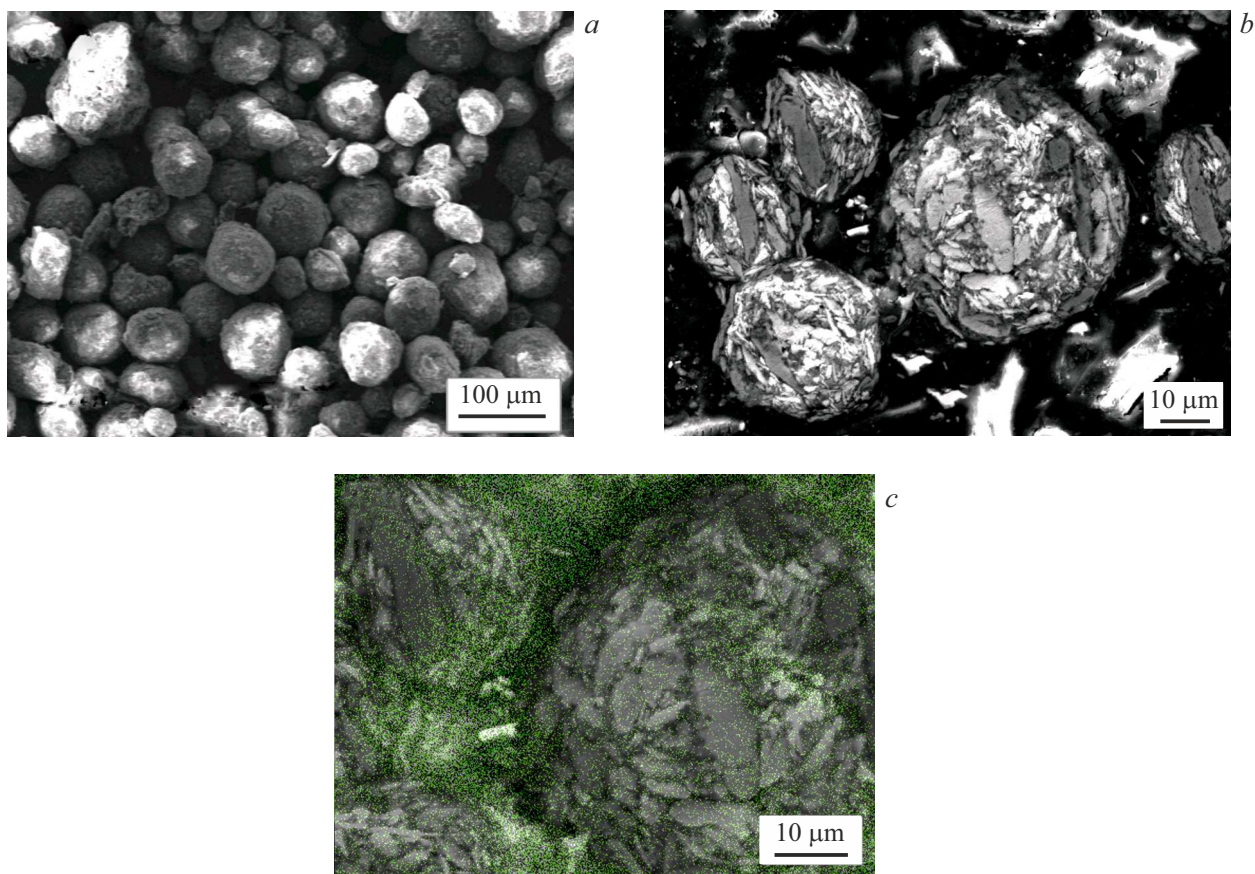


Рис. 1. Электронные микрофотографии композиционного порошка, полученного при обработке продолжительностью 25 min (*a*), и его металлографического шлифа (*b*). *c* — в собственном излучении углерода.

в эмульсии ацетонитрил–гексан, стабилизированной добавкой фторкаучука ФПМ-26, при продолжительности от 15 до 30 min. Ацетонитрил и гексан смешивались в объемном соотношении 1:5. Полученные образцы сушились в вытяжном шкафу в течение 24 h при температуре 25 °С до полного испарения размольной среды.

Вне зависимости от продолжительности обработки композиционные частицы, образующиеся на второй стадии, представляют собой насыщенные углеводородами пористые сфероидальные агрегаты. Однако их характерный размер и механические свойства сильно зависят от продолжительности обработки. При малой продолжительности формируются крупные низкопрочные агрегаты, распадающиеся в процессе определения фракционного состава методом лазерной дифрактометрии. С увеличением времени обработки прочность сфероидальных частиц возрастает, а характерные размеры снижаются. Поскольку эволюция структуры и фракционного состава определяется соотношением скоростей холодной сварки и фрагментации, это свидетельствует об интенсификации процессов фрагментации. Последнее объясняется охрупчиванием частиц при возрастании удельной площади межкристаллитных и межфазных границ, в том числе образующихся за счет холодной сварки.

Порошки, обладающие приемлемыми механическими свойствами и фракционным составом, формируются при продолжительности обработки от 25 до 30 min. На рис. 1 в качестве примера приведены электронные микрофотографии образца, полученного при 25-минутной обработке (*a*), и его металлографического шлифа (*b*), дающие представление о морфологии и внутренней структуре композиционных частиц. Шлиф приготовлен путем смешения композиционного порошка с токопроводящим полимером и последующего прессования при температуре 150 °С под давлением 10 МПа в течение 8 min (Ferpress X1). Полученный образец обрабатывался с помощью шлифовальных дисков с зернистостью от P800 до P2500 с последующей окончательной полировкой алмазной суспензией толщиной 3 μm на полировальном холсте (Ferpol 200).

Сфероидальные агрегаты состоят из сильнодеформированных пластинчатых частиц композиционного порошка, при этом более темные участки, наблюдаемые между частицами (рис. 1, *b*), соответствуют участкам холодной сварки, в которых сосредоточены продукты деструкции компонентов размольной среды (рис. 1, *c*).

По данным лазерной дифрактометрии (табл. 1) средний размер частиц, полученных при продолжитель-

Таблица 1. Результаты лазерной дифрактометрии композиционных порошков, изготовленных в эмульсионной размольной среде

τ , min	$\langle d \rangle$, μm	d_{10} , μm	d_{90} , μm
15	11.6	2.8	23.8
20	10.0	2.7	19.3
25	9.5	2.8	17.0
30	9.4	2.8	16.4

Примечание. τ — продолжительность обработки, $\langle d \rangle$ — среднееобъемный размер частиц, d_{10} , d_{90} — диаметры, определяющие границы, для которых интегральное значение объемных долей частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 10 и 90 % соответственно.

ности обработки более 25 min, составляет 9.4–9.5 μm ; 80 mass% порошка сосредоточено в интервале от 2.8 до 17.0 μm . Сравнение результатов электронной микроскопии с распределением частиц по размерам подтверждает, что агрегаты обладают низкой механической прочностью и разрушаются в процессе определения фракционного состава методом лазерной дифрактометрии. По-видимому, крупные агрегаты связаны действующими поверхностными силами и состоят из относительно прочных мелких агрегатов, что видно из сравнения результатов гранулометрического состава.

По данным рентгеновской дифрактометрии кристаллические карбиды отсутствуют. В диапазоне углов $2\theta = 24\text{--}26^\circ$ наблюдается слабовыраженное гало, свидетельствующее об аморфизации активированного угля и графита. С увеличением продолжительности обработки размеры области когерентного рассеяния алюминия снижаются со 111.4 до 72.8 nm, постоянная решетки возрастает от 4.055 до 4.061 Å, микродеформации второго рода увеличиваются с 0.16 до 0.27 %. В соответствии с хорошо известными закономерностями следствием наблюдаемых изменений параметров атомной структуры алюминия являются возрастание предела текучести и

снижение прочности алюминиевой составляющей композиционных порошков. Это в свою очередь должно способствовать увеличению скорости фрагментации. Следует также отметить, что увеличение постоянной решетки может быть связано с формированием твердых растворов за счет внедрения продуктов механодеструкции компонентов размольной среды и с увеличением концентрации дефектов. На рис. 2 представлены результаты термоаналитических исследований (термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)) высокотемпературного окисления сфероидального композиционного порошка, полученного после 25 min обработки в эмульсии, и для сравнения исходного порошка алюминия.

Как видно на приведенных термограммах, скорость высокотемпературного окисления композиционного порошка значительно выше, чем исходного порошка алюминия. Процесс высокотемпературного окисления композиционного порошка протекает в три стадии. На первой стадии, в температурном диапазоне 100–450 °C, происходит потеря массы образца без заметного теплового эффекта. Это, очевидно, обусловлено термодесорбцией абсорбированных органических компонентов размольной среды. Отсутствие тепловыделения позволяет заключить, что основным органическим компонентом в составе порошка является ацетонитрил, температура самовоспламенения которого превышает 500 °C (температура самовоспламенения гексана составляет около 240 °C). Вероятно, отсутствие теплового эффекта на ДСК-кривой связано с несколькими факторами, среди которых малое количество десорбируемого ацетонитрила и сравнительно низкий тепловой эффект испарения ацетонитрила ($\sim 0.73 \text{ kJ/g}$) по сравнению с чувствительностью прибора.

На второй стадии, в интервале температур от 550 до 750 °C, окисление происходит чрезвычайно быстро. Обусловленное образованием оксидов приращение массы образца составляет 17.1 %, тогда как у исходного образца всего 2.3 %. Третья стадия окисления алюми-

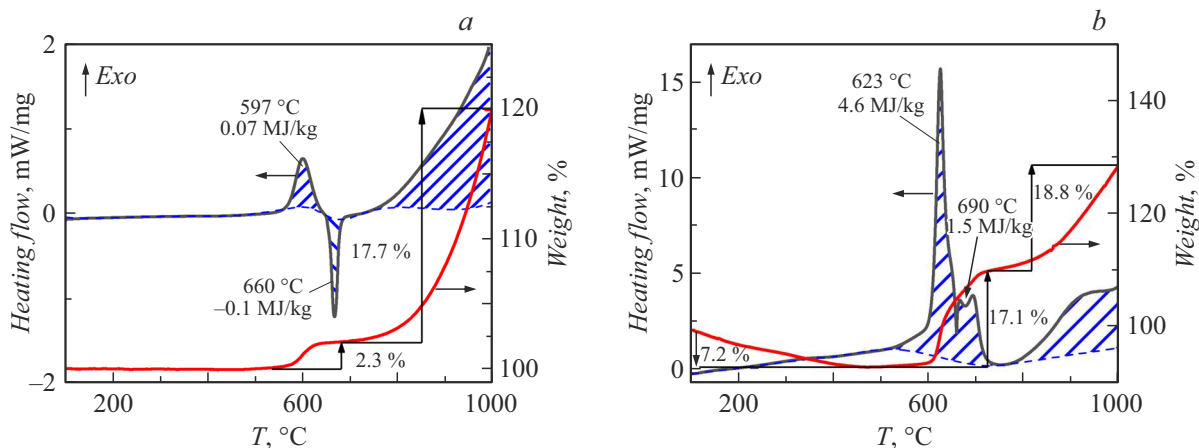


Рис. 2. ТГА- и ДСК-кривые высокотемпературного окисления исходного порошка алюминия (a) и сфероидального композиционного порошка, полученного при 25-минутной обработке (b). Скорость нагрева 20 °C/min.

Таблица 2. Основные кинетические характеристики окисления алюминия

τ , min	$T_p^{(2)}$, °C	$m_{Al}^{(2)}$, %		$Q^{(2)}$, MJ/kg		$T_0^{(3)}$, °C	$m_{Al}^{(3)}$, %	$Q^{(3)}$, MJ/kg
		Min	Max	Min	Max			
–	597	2.6	2.6	0.8	0.8	–	19.9	6.2
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

Примечание. τ — продолжительность обработки, $T_p^{(2)}$ и $T_0^{(3)}$ — температуры максимума скорости тепловыделения на второй и в начале третьей стадии процесса, $m_{Al}^{(2)}$ и $m_{Al}^{(3)}$ — относительные массы алюминия, окислившегося на второй и третьей стадии соответственно, $Q^{(2)}$ и $Q^{(3)}$ — тепловыделение на второй и третьей стадии соответственно, вычисленное по величине относительной массы окислившегося алюминия.

ния в составе композиционного порошка начинается непосредственно после завершения второй и характеризуется приростом массы, сопоставимым с таковым для исходного алюминия. Суммарный прирост массы в температурном диапазоне 550–1000 °C составляет 35.9%, тогда как прирост массы исходного порошка алюминия всего 20%.

Для сравнения кинетических характеристик высокотемпературного окисления алюминия в составе композиционных порошков и исходного порошка алюминия основные результаты термоаналитических исследований сведены в табл. 2. Минимальные и максимальные значения в табл. 2 рассчитывались соответственно в пренебрежении содержанием угля в образцах и в предположении, что массовая доля угля к началу второй стадии составляет 5%.

Ключевыми факторами, способствующими значительному повышению реакционной способности алюминия в составе сфероидального композиционного порошка, являются термодесорбция абсорбированных компонентов размоленной среды и выгорание угля, открывающие транспорт кислорода к поверхностям алюминия. Доля частиц угля локализована в объеме сфероидов вдоль протяженных участков, по которым проходила холодная сварка. В нашей более ранней работе [8] было показано, что активированный уголь, имеющий выход на поверхность, полностью выгорает до 750 °C. В то же время доля частиц, закапсулированных в сфероиды, мала, поэтому можно сделать вывод, что после завершения второй стадии углерод в составе образцов практически отсутствует.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных наиболее вероятным сценарием, описывающим радикальное повышение реакционной способности алюминия, является разрушение сфероидов, происходящее до плавления алюминия, за счет развития трещин вдоль участков сварки с последующим выгоранием угля и окислением образующейся поверхности алюминия. Возможными причинами разрушения являются механические напряжения, возникающие при термодесорбции углеводородов, повышении температуры и

образовании оксидов в местах выгорания поверхности частиц угля.

В пользу сформулированного сценария окисления сфероидальных композиционных порошков свидетельствует и тот факт, что скорость окисления на третьей стадии практически близка к скорости окисления исходного порошка алюминия. По-видимому, на третьей стадии происходит окисление компактных фрагментов распада сфероидов, близких по размеру к частицам исходного алюминия. Механизм, контролирующий скорость окисления на третьей стадии, — растрескивание оксидных пленок под действием термических напряжений — в обоих случаях одинаков.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.G. Rumchik, J.L. Jordan, AIP Conf. Proc., **955**, 795 (2007). DOI: 10.1063/1.2833243
- [2] J. Liu, D. Wang, F. Li, in *2021 Int. Conf. on development and application of carbon nanomaterials in energetic materials*, ed. by A. Gany, X. Fu (Springer, Singapore, 2022), p. 313–322. DOI: 10.1007/978-981-19-1774-5_25
- [3] Y. Aly, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, Combust. Flame, **160**, 835 (2013). DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.12.011
- [4] K.V. Nikitin, V.I. Nikitin, I.Yu. Timoshkin, V.B. Deev, Metallurgist, **65**, 681 (2021). DOI: 10.1007/s11015-021-01205-x
- [5] D. Kim, K. Kim, G. Kwon, K. Song, I. Son, Sci. Rep., **9**, 1033 (2019). DOI: 10.1038/S41598-018-36760-Y
- [6] D. Kim, K. Kim, D. Lee, S. Jung, J. Yu, Sci. Rep., **10**, 14560 (2020). DOI: 10.1038/S41598-020-71162-Z

- [7] D. Stamatias, Z. Jiang, V.K. Hoffmann, M. Schoenitz, E.L. Dreizin, *Combust. Sci. Technol.*, **181**, 97 (2009). DOI: 10.1080/00102200802363294
- [8] D.A. Bulatnikov, A.I. Malkin, L.D. Yagudin, A.V. Ishutin, D.A. Popov, V.N. Chuvildeev, *High Temp. Corros. Mater.*, **102**, 16 (2025). DOI: 10.1007/s11085-025-10338-2
- [9] D. Hastings, M. Schoenitz, E. Dreizin, *Materialia*, **15**, 100959 (2021). DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100959