

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ  
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3:539.26:548.73

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ  
ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ И СЫРЬЯ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ

© 2025 г. Д. А. Еселевич<sup>а, \*</sup>, В. Г. Шевченко<sup>а</sup>, З. С. Винокуров<sup>б</sup>, Б. П. Толчко<sup>с, d</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>б</sup>ЦКП “СКИФ” Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Научноград, Россия

<sup>с</sup>Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>d</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

\*e-mail: diablohulk@gmail.com

Поступила в редакцию 31.05.2024 г.

После доработки 15.08.2024 г.

Принята к публикации 19.08.2024 г.

Рассмотрены результаты исследований реакционной активности и особенностей фазообразования в процессе окисления порошков на основе алюминия методами ТГ (термогравиметрии), ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) и рентгеновской дифракции синхротронного излучения непосредственно в процессе программируемого нагрева. Показано, что совместное применение термического и фазового анализов с использованием синхротронного излучения, позволяет получить представление о механизме быстро протекающих процессов окисления, ускорить процесс выбора модификаторов для оптимизации свойств дисперсных систем на основе алюминия и технологических параметров синтеза материалов с управляемыми свойствами.

**Ключевые слова:** ТГ, ДСК, рентгеновская дифракция, *in situ*-фазообразование, механизм окисления, порошки алюминия, модификаторы, Ca, Ba, V, Fe, гели

**DOI:** 10.31857/S0044453725020017, **EDN:** DEOWSD

## ВВЕДЕНИЕ

Методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на протяжении многих десятков лет остаются наиболее востребованными при решении задач поиска способов управления реакционной активностью порошков на основе алюминия и других энергоемких материалов [1–4]. Они позволяют *in situ*, в условиях программируемого нагрева, получать информацию о температурах начала взаимодействия с окислительной средой, скоростях окисления, степени превращения металлов, характере и величине тепловыделения в процессе нагрева. Однако для получения информации о механизме взаимодействия даже чистых металлов (Mg, Al, Ti, В, Zn и др.) требуется привлечение целого комплекса методов физико-химического анализа, таких как спектроскопия, эллипсометрия, адсорбция, высокоскоростная видеосъемка, лазерный нагрев, дифракционный анализ и др. Следует также отметить, что до сих пор в полной мере не удалось реализовать энергетический потенциал наиболее

перспективных порошков металлов, используемых в качестве горючих в энергетических конденсированных системах (ЭКС) различного назначения. Эта проблема связана с физико-химическими и теплофизическими свойствами самих металлов и оксидов, образующихся на их поверхности в ходе взаимодействия с окислительными средами [5]. В связи с этим возникает другая проблема: поиск путей модификации частиц металлических горючих для повышения их реакционной активности или, в случае использования приведенных выше металлов, в качестве компонентов композиционных материалов и основы для получения изделий методами аддитивных технологий.

Ранее при поиске путей управления реакционной активностью дисперсных систем на основе алюминия [6] было найдено, что основой выбора модификаторов из ряда РЗМ является поверхностная и реакционная активность легирующих элементов, вводимых в алюминиевую матрицу при получении порошков распылением расплавов или плазмохимическим методом. В случае поверхностной

активности для изменения свойств реакционной активности, ее повышения требуются небольшие количества легирующих элементов, поскольку они концентрируются на поверхности расплава, обеспечивая снижение избыточной поверхностной энергии при формировании частиц из расплава.

В работах [5–7] показано, что чем ниже поверхностное натяжение легирующего элемента, вводимого в алюминий, тем меньше объемная концентрация требуется для ускорения окисления порошка. Для сплавов с редкоземельными (РЗМ) и щелочноземельными металлами (ЩЗМ) удалось разработать схему механизма окисления легируемых частиц [8], а наработанные опытные партии порошков микронных и более мелких частиц сплавов подтвердили их перспективность в составах ряда конденсированных энергетических систем [9]. Для разработки подходов и критериев выбора модификаторов с целью воздействия на свойства порошков на основе Al потребовалось достаточное длительное время и большой объем фундаментальных исследований. При этом практически не удается получить информацию о процессах фазообразования непосредственно в ходе нагрева и окисления порошков.

Знакомство с возможностями центра коллективного пользования Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) на базе накопителя электронов ВЭПП-3 в ИЯФ СО РАН им. Г. И. Будкера [10] позволило реализовать разработанные экспериментальные возможности дифракционных исследований структуры вещества непосредственно в ходе нагрева.

В настоящей работе представлен обзор результатов, полученных совместно исследователями ЦКП СО РАН и ИХТТ УрО РАН при изучении окисления порошков на основе алюминия, модифицированных за счет легирования Ca, Ba и нанесения на поверхность частиц Al покрытий, содержащих оксиды переходных металлов в виде гелей и формиатов. Представлены также результаты использования разработанных подходов к управлению свойствами поверхности частиц порошков на основе алюминия для 3D-печати с целью повышения качества изделий и их эксплуатационных характеристик. Эти данные позволяют сделать вывод о крайней необходимости использования методов СИ при разработке новых составов порошков и режимов их консолидации в условиях лазерного сплавления, которые могут быть реализованы на одном из каналов нового источника излучения поколения 4+ в ЦКП “СКИФ” ИК СО РАН.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование поликристаллических образцов осуществлялось методом порошковой дифракции,

разработанным П. Шеррером и П. Дебаем [11]. В порошковом дифрактометре на СИ используется система детектирования [12]. Детекторы могут регистрировать интенсивность ионизирующего излучения в одном направлении (точечные детекторы) или в угловом диапазоне (позиционно-чувствительные одно- или двухкоординатные детекторы), требующих высокого разрешения по времени [13]. В настоящем обзоре, для изучения особенностей фазообразования при окислении модифицированных порошков Al использовались позиционно-чувствительные одно- и двухмерные детекторы (ОД-3М [14] и MAR345 фирмы Marresearch [15] соответственно). Исследования проводились с использованием источника синхротронного излучения на станциях “Дифрактометрия при высоких давлениях” и “Прецизионная дифрактометрия”, смонтированные на четвертом и шестом канале вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 (ЦКП “СЦСТИ”, ИЯФ СО РАН) [16]. Для проведения высокотемпературных исследований использовалась камера-реактор XRC-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 скоростями до 100°С/мин., охлаждение – 30°С/мин., при этом скорость подачи газовой смеси составляла 100 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].

ТГ/ДСК-анализы порошковых образцов проводены на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter с использованием тонкостенных алундовых тиглей при исходной массе образца около 15 мг. Нагрев осуществлялся со скоростями до 50°С/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздушным потоком (20% O<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub>) со скоростью 20 мл/мин.

На аналитическом сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) и JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX) изучена морфология поверхности частиц модифицированных порошков алюминия. Химический (элементный) анализ на содержание модификатора и примесей выполнен методом атомной эмиссии на спектральном анализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48. Удельная площадь поверхности оценивалась методом низкотемпературной десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Размер частиц определялся на лазерном анализаторе “Horiba LA

950” (Hogiba, Japan) методом рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного света.

Порошки системы Al–Ca, Al–Ba и Al–V были получены методом распыления инертным газом расплавленного технологически чистого Al марки А85 и лигатур состава Al<sub>2</sub>Ca, Al<sub>2</sub>Ba и Al<sub>3</sub>V соответственно. Также была изучена эффективность способа модификации порошков Al за счет пропитки поверхности его частиц гидро- и сольвогелями на основе V и формиатами Fe.

### ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКОВ

Al–1.3% Ca, Al–1.3% Ba

В [19] было высказано предположение, что на поверхности частиц сплава Al–1.3% Ca избыточное содержание кальция может быть вызвано полными интерметаллидными фазами с достаточно высоким содержанием легирующего компонента (Al<sub>4</sub>Ca, Al<sub>2</sub>Ca) наиболее богатые алюминием [20]. Из результатов термогравиметрических исследований авторами [19] было установлено, что в интервале температур 1027–1277°С полнота окисления легированного кальцием порошка Al в два и более раз выше, чем у чистого алюминия. При максимальной температуре нагрева (~1500°С) полнота окисления порошка сплава в 1.65 раза выше. Дифракционные исследования (рис. 1а) методом синхротронного излучения показали, что исходный образец (Al–Ca) состоит из: Al (пр. гр. Fm(–)3m: *a* = 4.0494), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (пр. гр. Fd(–)3m: *a* = 7.90), Al<sub>4</sub>Ca (пр. гр. I4/mmm: *a* = 4.362; *c* = 11.09) и Al<sub>2</sub>Ca (пр. гр. Fd(–)3m: *a* = 8.038) [21].

После плавления при температуре 750°С пики от алюминия и интерметаллидов исчезают, появляются линии от фаз корунда α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (пр. гр. R-3c: *a* = 4.76; *c* = 12.99), гроссита CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (пр. гр. C2/c: *a* = 12.94; *b* = 8.91; *c* = 5.446) и chi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (пр. гр. Fd(–)3m: *a* = 7.90) на фоне рассеяния от жидкого сплава (рис. 1б). При дальнейшем нагреве вплоть до максимальной температуры (1000°С) присутствуют фазы корунда, гроссита и chi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Жидкая фаза сохраняется. С ростом температуры значительно увеличивается количество и интенсивность линий оксида алюминия (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и гроссита – CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (рис. 1в). Такая картина сохраняется вплоть до температуры плавления, происходит только смещение пиков, что связано с увеличением параметров решетки вследствие теплового расширения.

Сопоставление термогравиметрических и рентгенодифракционных данных свидетельствует о том, что наличие в структуре исходной частицы сплава четырех фаз (оксид алюминия, два интерметаллида и алюминий) значительно изменяют закономерности окисления Al. Начиная с 730°С процесс окисления резко активизируется. При этом

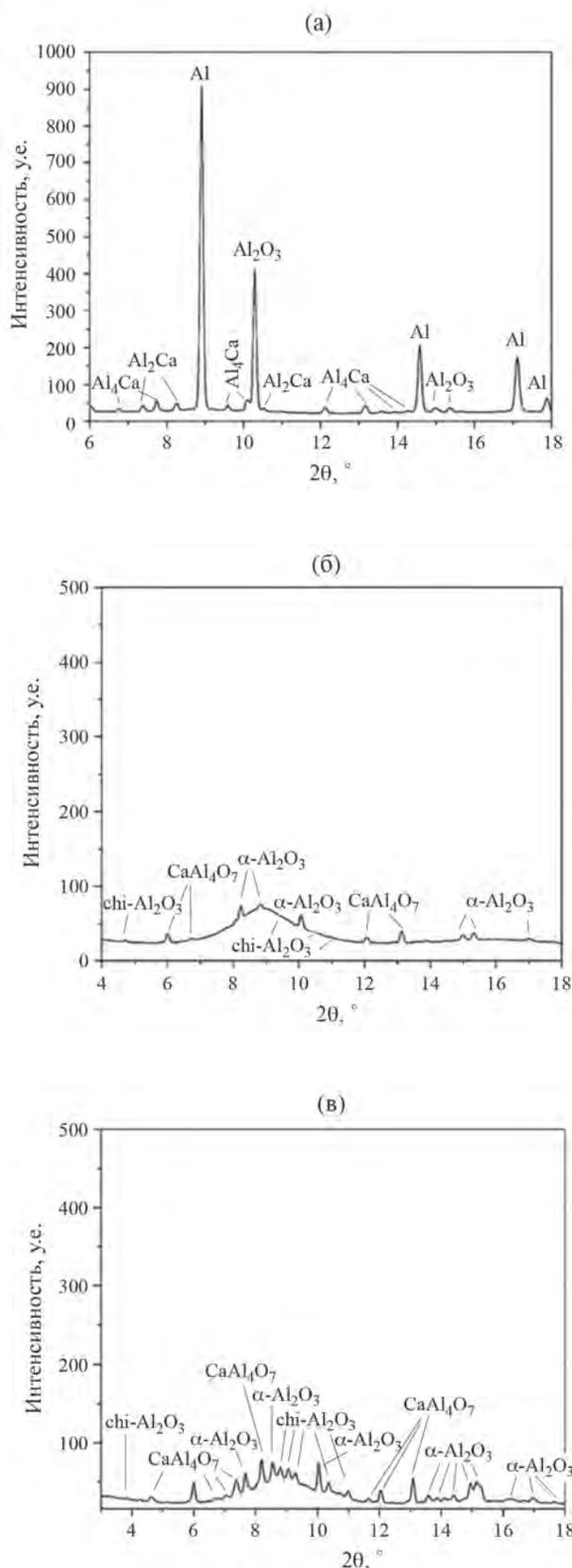


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Al–Ca при 500 (а), 750 (б), 1000°С (в).

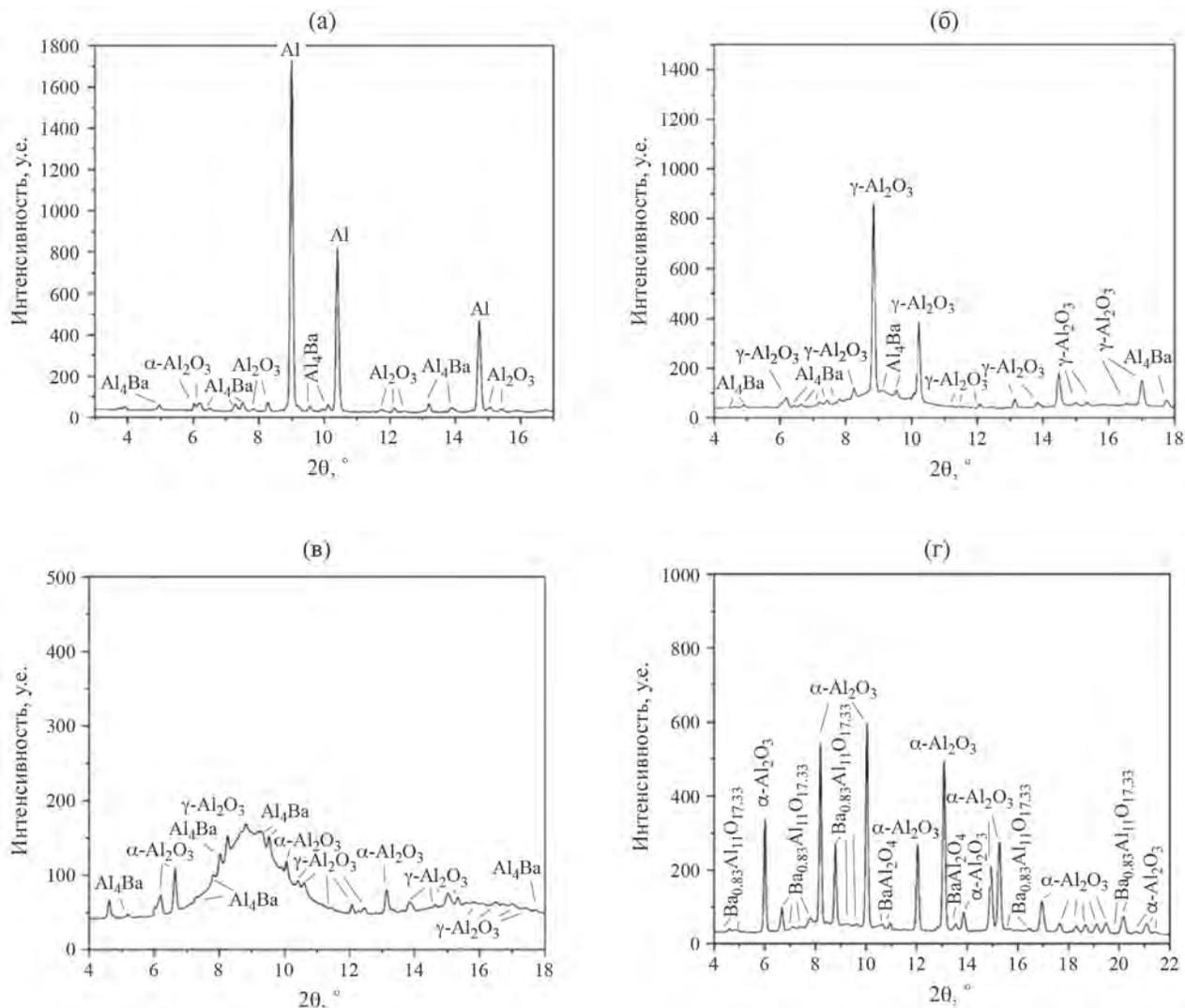


Рис. 2. Диффрактограммы порошка сплава Al–Ba при температурах 500 (а), 650 (б), 750 (в), 1000°С (г).

кроме  $\text{Al}_2\text{O}_3$  появляется гроссит –  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , образующийся при взаимодействии оксидов кальция и алюминия.

В случае порошка сплава Al–1.3% Ba наблюдается некоторая похожесть закономерностей, установленных на сплаве алюминия с кальцием – до температуры плавления порошок исходного алюминия окисляется энергичнее сплава [22]. Как было установлено ранее в [23], 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. При дальнейшем нагреве значительно более эффективно окисляется порошок сплава алюминия с барием. Максимальная степень превращения при нагреве порошка Al составляет 44%, а для сплава Al–1.3% Ba – 85%.

Дифракционные исследования в работе [24] показали (рис. 2а), что исходный фазовый состав порошка на основе алюминиевого сплава, представленный в виде Al (пр. гр. Fm(–)3m:  $a = 4.05$ ),  $\text{Al}_4\text{Ba}$  (пр. гр. I4/mmm:  $a = 4.56$ ;  $c = 11.25$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (пр. гр. Fd(–)3m:  $a = 7.90$ ), сохраняется вплоть до температуры плавления эвтектики, при которой на диффрактограмме появляется широкий максимум рассеяния от жидкой фазы (рис. 2б). По литературным данным, эвтектика плавится при температуре 660°С [20], что близко к значению, наблюдаемому в эксперименте (650°С).

При последующем росте температуры в процессе анализа фазового состава продуктов окисления наблюдается рост интенсивностей максимумов, отвечающих интерметаллиду  $\text{Al}_4\text{Ba}$  (рис. 2в), который при дальнейшем нагреве (рис. 2г) окисляется с образованием двойных оксидов  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$

(пр. гр. P6322:  $a = 5.22$ ;  $c = 8.78$ ) и  $Ba_{0.83}Al_{11}O_{17.33}$  (пр. гр. P63/mmc:  $a = 5.59$ ;  $c = 22.72$ ). 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.

На рис. 3 приведены дифрактограммы для исходного порошка алюминия при 500 (а), 660 (б) и 1000 (в) °С. В отличие от сплава алюминия с кальцием и барием чистый Al плавится при 660°С (рис. 3б). При максимальной температуре нагрева (1000°С), судя по интенсивности пиков и наличию жидкого алюминия, количество незакристаллизованного исходного Al в разы больше (рис. 3в), по сравнению со сплавами Al–Ca (рис. 1в) и Al–Ba (рис. 2г).

Исходя из равновесной диаграммы [25], образование двойных оксидов должно происходить при температурах выше 1227–1327°С, как это можно предположить, следуя правилу Таммана [26], согласно которому для оксидных систем температура начала взаимодействия составляет 2/3 температуры плавления двойного оксида. При окислении интерметаллида и ускорении окисления Al выделяющаяся в процессе взаимодействия теплота, а также тесный контакт низкотемпературных оксидов алюминия и бария приводят к снижению температуры появления двойных оксидов до температуры ниже 927°С. При 1000°С окисление резко ускоряется, и на кривой ДСК [22] наблюдается максимум при 1110°С. Следует отметить, что эта температура близка к температуре плавления интерметаллида  $Al_4Ba$  (1104°С) [25], что также способствует ускорению окисления. Таким образом, области активного окисления порошка соответствуют интервалам динамических перестроек структуры оксидов, образующихся в процессе окисления.

Аналогичная картина характерна и для порошка сплава Al–1.3% Ca. Разница состоит в наличии в исходном порошке двух интерметаллидов  $Al_4Ca$  и  $Al_2Ca$ , а в продуктах окисления лишь одного двойного оксида  $CaAl_4O_7$ , образующегося из расплава  $CaO-Al_2O_3$  и имеющего максимальную температуру плавления 1765°С [25]. И в этом случае области активного окисления соответствует интервалам перестройки структуры оксидов, образующихся в ходе окисления.

На рис. 4 приведены кривые ТГ, полученные при изучении окисления порошков сплавов Al–1.3% Ca и Al–1.3% Ba с выделением областей существования фаз, регистрируемых дифракционным методом *in situ*. Из рис. 4 следует, что постоянная смена фазового состава продуктов окисления, сопровождающаяся изменением их структуры, приводит к ускорению процесса взаимодействия порошков с кислородом воздуха за счет

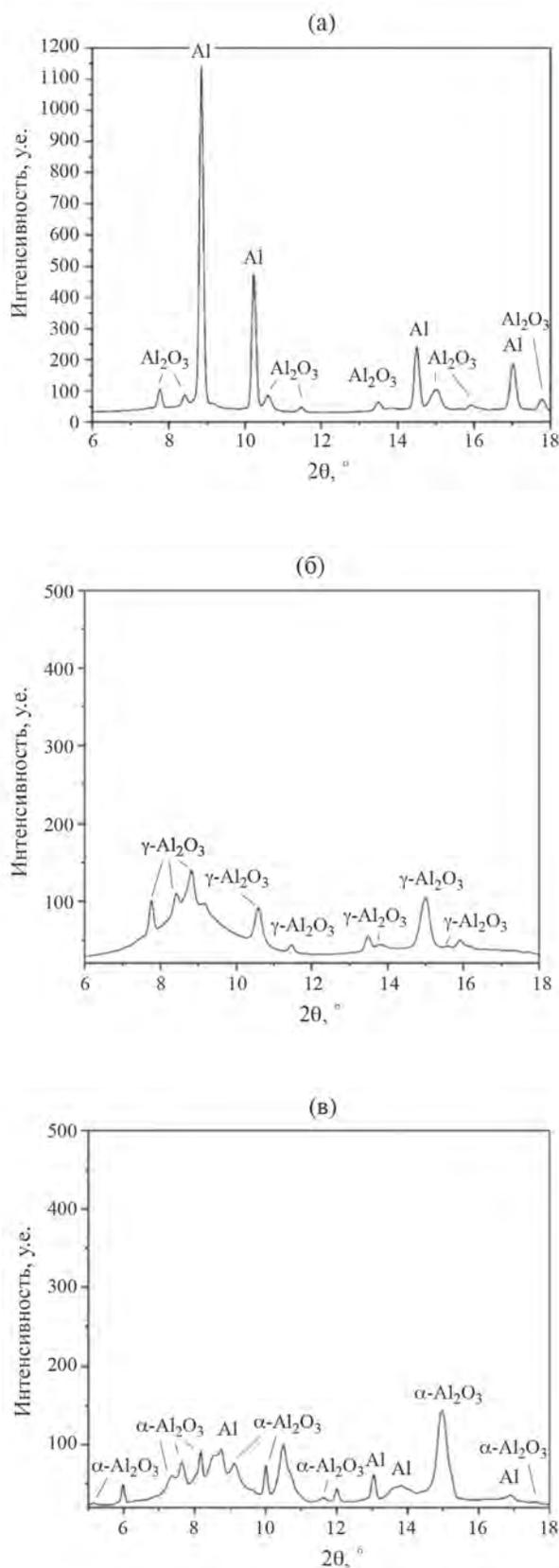


Рис. 3. Дифрактограммы исходного порошка Al при температурах 500 (а), 660 (б), 1000°С (в).

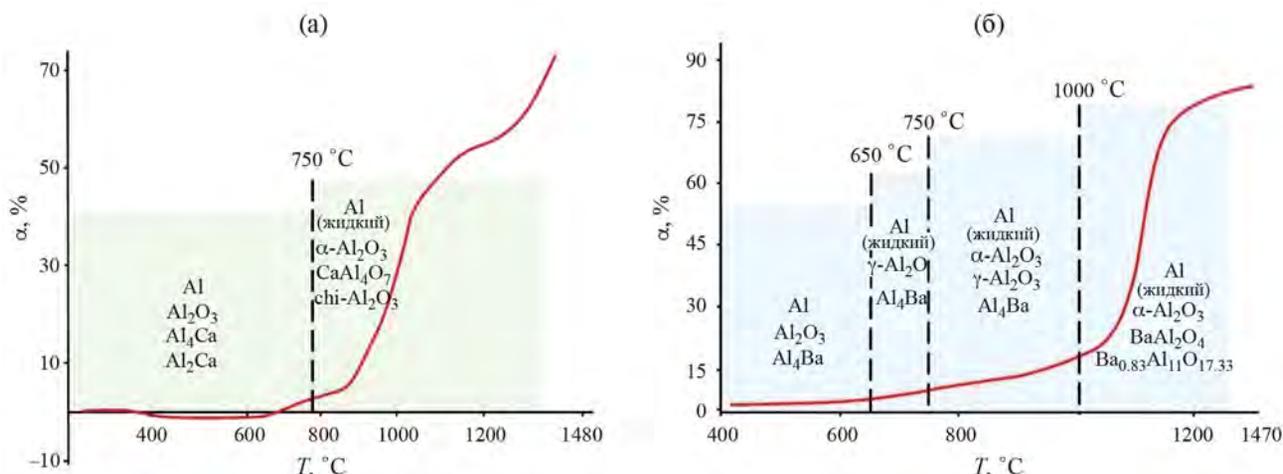


Рис. 4. Кривые ТГ сплавов Al–1.3% Ca (а) и Al–1.3% Ba (б) с обозначением эволюции фазообразования.

качественного изменения механизма диффузии и возможности доступа кислорода к металлической поверхности через трещины и другие дефекты структуры, появляющиеся вследствие напряжений, возникающих при росте новых фаз [27].

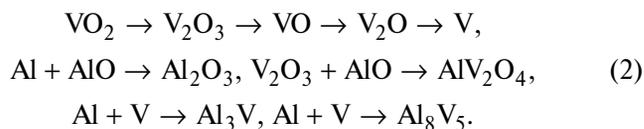
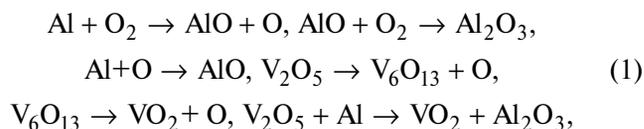
#### ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКА Al, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОГЕЛЕМ $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в условиях нагрева на воздухе до 1250°C авторами [28] получены данные об окислении порошка Al, модифицированного ванадийсодержащим гидрогелем  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  [29]. Установлена положительная роль пропитки реальной поверхности частиц порошка Al для значительного ускорения процесса его окисления. Благодаря высокой проникающей способности гидрогеля обеспечивается наноструктурированное покрытие на основе низкотемпературных оксидных и гидроксидных фаз барьерного слоя на поверхности исходных частиц Al [30]. Авторы [28] отмечают, что модифицированный таким образом порошок алюминия марки АСД-4 по своей реакционной активности в процессе нагрева на воздухе не уступает и, даже превосходит порошок Alex, получаемый методом взрыва алюминиевой проволоки. Приведенная в работе [31] степень превращения порошка Alex при нагреве на воздухе до 1000°C составляет 69%, тогда как модифицированный  $V_2O_5$  порошок алюминия имеет степень превращения более 80% [28].

Результаты дифракционных исследований с использованием синхротронного излучения при нагревании порошка Al, модифицированного  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , показали [32, 33], что на начальной стадии окислительного процесса фазовый состав представлен в виде Al (пр. гр. Fm(–)3m:  $a = 4.05$ ),  $Al_2O_3$

(пр. гр. Fd(–)3m:  $a = 7.9$ ) и  $V_2O_5$  (пр. гр. Pmmn:  $a = 11.48$ ;  $b = 4.36$ ;  $c = 3.55$ ), рис. 5а. Выше этой температуры, то есть после перехода алюминия и модификатора  $V_2O_5$  в жидкое состояние (рис. 5б), на дифракционных спектрах появляется линия  $AlVO_4$  (пр. гр. P-1:  $a = 6.48$ ;  $b = 7.75$ ;  $c = 9.09$ ) при одновременном исчезновении линий, соответствующих всем кристаллическим формам оксидов металлов ( $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ). Дальнейший рост температуры (рис. 5в) приводит к появлению на дифрактограмме интенсивных максимумов от оксида алюминия ( $\alpha-Al_2O_3$ , пр. гр. R-3c:  $a = 4.76$ ;  $c = 12.99$ ) и слабых рефлексов, обусловленных образованием интерметаллидов составов  $Al_3V$  (пр. гр. I4/mmm:  $a = 3.78$ ;  $c = 8.32$ ) и  $Al_8V_5$  (пр. гр. I-43m:  $a = 9.23$ ), присутствующих на фазовой диаграмме системы Al–V [20]. На дифрактограмме образца, снятого при максимальной возможной температуре в условиях эксперимента (1100°C), интенсивность линий, принадлежащих металлическим фазам, заметно снижается, исчезает гало от жидкой фазы (рис. 5г) [34].

Механизм взаимодействия компонентов системы Al– $V_2O_5$  в атмосфере аргона и на воздухе исследован в работе [33]. На основании полученных данных процесс горения порошка алюминия в контакте с пентоксидом ванадия представлен как двуволновой:



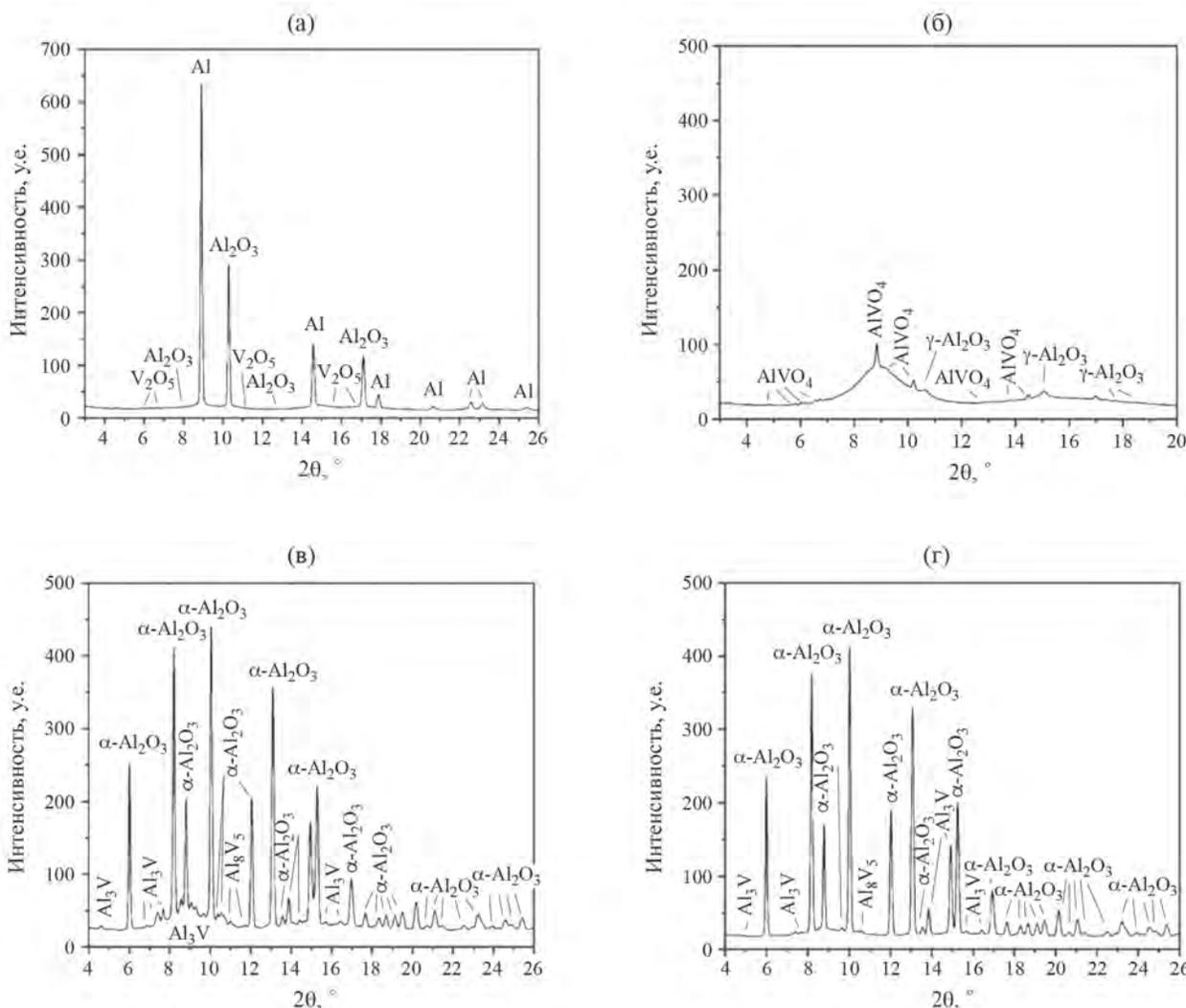
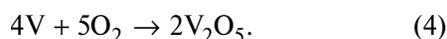


Рис. 5. Дифрактограммы Al, модифицированного  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , при температуре 500 (а), 650 (б), 900 (в), 1100°C (г).

Каждая волна горения является сложным многостадийным процессом, включающим образование большого числа соединений, в том числе интерметаллидов  $Al_3V$  и  $Al_8V_5$ . Фундаментом механизма окисления, по мнению авторов [28, 32], является способность ванадия менять степень окисления, то есть быть эффективным переносчиком кислорода. Упрощенная модель переноса кислорода от среды к металлу может быть представлена следующими реакциями:



Реакция (3) является основой известного термитного процесса с использованием пентоксида ванадия в качестве оксиданта [34–36]. Низкотемпературная активация, вызванная добавками

ванадийсодержащего геля, связана с разрушением покрывающей зерна металла оксидной пленки, например, согласно реакции:



В работе [37] продемонстрированы результаты дифракционных исследований с повышенными скоростями нагрева. Так, увеличение скорости нагрева модифицированного порошка Al до 100°C/мин. приводит к активному росту метастабильных фаз оксида алюминия  $\theta-Al_2O_3$  (пр. гр. C2/m:  $a = 11.81$ ;  $b = 2.91$ ;  $c = 5.62$ ) и  $\delta'-Al_2O_3$  (пр. гр. P222:  $a = 7.936$ ;  $b = 7.9481$ ;  $c = 11.683$ ), минуя  $\gamma-Al_2O_3$ . Фаза  $\delta'-Al_2O_3$  выступает в качестве метастабильной, образующейся при высокотемпературном переходе  $\tau \rightarrow \alpha$  оксида алюминия, где исходная модификация  $\tau$  была получена в результате плазменного напыления [38]. Отсутствие

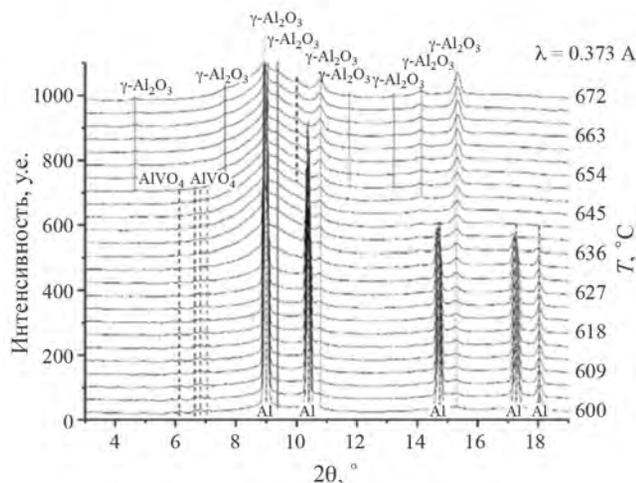


Рис. 6. Серия дифрактограмм системы Al–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 600–672°C.

высокотемпературных фаз, связанных с ванадием, авторами [37] объясняется тем, что он находится либо в мелкодисперсном состоянии, либо встраивается в дефектную шпинельную структуру  $\delta'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на октаэдрическую позицию В, поскольку имеет больший ионный радиус, чем алюминий (для Al<sup>3+</sup> 0.0535 нм, координационное число КЧ = 6; для V<sup>3+</sup> 0.064 нм, КЧ = 6). При этом, термогравиметрические эксперименты при скорости нагрева 30°C/мин. показали, что конечная степень превращения модифицированного порошка алюминия снижается до 70%, а активное окисление сдвигается в более высокотемпературную область [37].

В работе [39] методом рентгеновской дифракции с использованием источника синхротронного излучения изучена последовательность образования фаз в области активного взаимодействия (600–800°C) модифицированного пентоксидом ванадия порошка Al с кислородом воздуха. В результате подробного дифракционного анализа образование AlVO<sub>4</sub> фиксировалось уже при 600°C (рис. 6), близкой к температуре образования AlVO<sub>4</sub> (620°C), оцененной в [37] при изучении взаимодействия компонентов смеси состава 33% Al – 67% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с использованием высокотемпературного рентгенофазового анализа.

Следует отметить, что в [33] относительная погрешность определения температуры составляла около 5%. В этих же пределах оценивается погрешность в экспериментах у авторов [39], поскольку термopара в корундовом чехле устанавливалась на расстоянии 0.1–0.2 мм от образца и на это же расстояние ниже пучка излучения. К реальному снижению температуры начала взаимодействия могут привести и размерные факторы

взаимодействующих частиц [40, 41]. Также возможно, что наноразмерные слои V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как это установлено методом эллипсометрии в [39], могут вступать во взаимодействие при более низких температурах [42, 43], инициируя процесс окисления.

При дальнейшем нагреве идет формирование  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 термopарой реальной температуры образца. После плавления отмечается возникновение линий металлического ванадия, зарождение  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и увеличению интенсивности рефлексов  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7а) [39]. Нагревание в интервале 744–798°C свидетельствует о значительном увеличении количества высокотемпературной модификации оксида  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7б). Сохраняется линия металлического ванадия и лишь при максимальной температуре эксперимента (798°C) отмечается наличие в продуктах взаимодействия рефлекса, отвечающего VO.

Для достоверности оценки полученных дифрактограмм авторами [39] был проведен полнопрофильный анализ фазового состава методом Ритвельда с использованием программного обеспечения MAUD [18, 44] и баз данных Crystallography Open Database [45] (рис. 8). Из рис. 8 следует, что содержание AlVO<sub>4</sub> составляет ~ 3.6 мас. %,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 6 мас. %, остальное – жидкий алюминий. Результаты полнопрофильного анализа при температурах 672–772°C свидетельствует о содержании металлического ванадия в количестве около 0.8°C0.9 мас. %, что хорошо согласуется с результатами химического анализа ванадия в модифицированном слое (0.8 мас. %). Выше 772°C однозначно идентифицировать фазы, содержащие ванадий, авторам [45] не удалось.

Исходя из анализа полученных экспериментальных и литературных данных, схему механизма воздействия добавок V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на процесс окисления Al марки АСД-4 можно представить следующим образом/

- При плавлении жидкий алюминий разрушает оксидную оболочку и вступает в контакт с V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который при температуре около 680°C также переходит в жидкое состояние и взаимодействует с оксидом алюминия по реакции (5), образуя AlVO<sub>4</sub>.
- Одновременно протекающее интенсивное окисление алюминия, сопровождающееся ростом температуры образца, приводит к плавлению AlVO<sub>4</sub> [46] с последующим образованием интерметаллидов Al<sub>3</sub>V и Al<sub>8</sub>V<sub>5</sub>.
- Многообразие практически одновременно протекающих процессов в объеме и на поверхности образца, связанное с поливалентностью

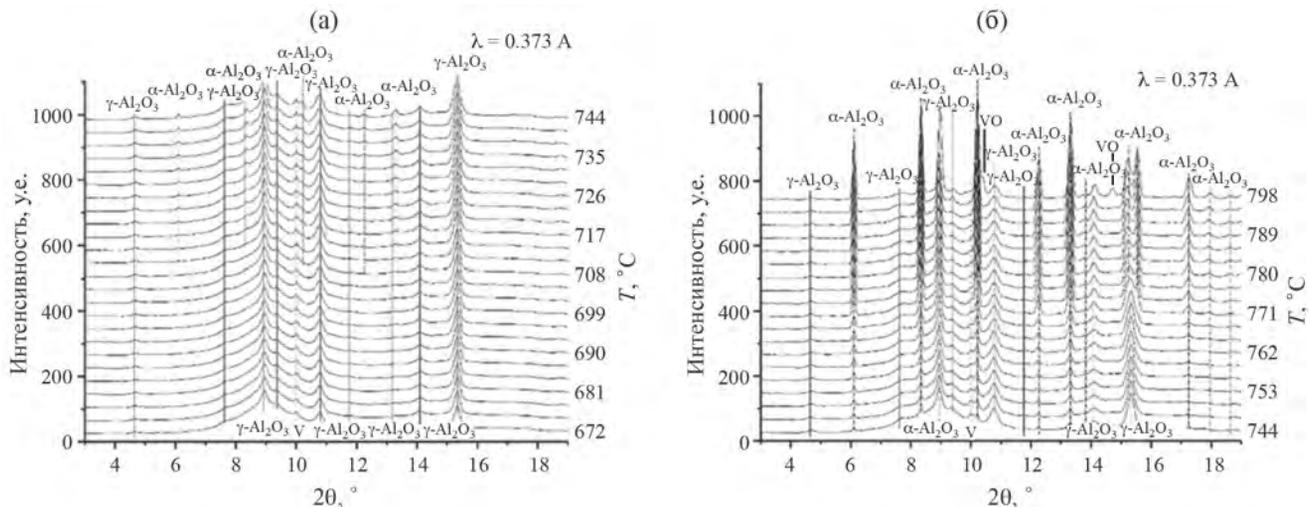


Рис. 7. Серия дифрактограмм системы Al–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 672–744 (а) и 744–798 (б) °С.

ванадия, способствует эффективному переносу кислорода в зону реакции, что приводит к интенсивному саморазогреву системы.

На рис. 9 приведены кривые ТГ и области существования фаз, образующихся в ходе окисления модифицированного ванадиевым гидрогелем (1) и исходного (2) алюминия.

Таким образом, из полученных результатов следует, что нанесение на поверхность частиц порошков алюминия геля пентоксида ванадия, является эффективным средством доставки окислителя (кислорода) непосредственно к металлической фазе горючего, позволяющим повысить активность окисления до уровня ультрадисперсных частиц без потерь, связанных с содержанием активного алюминия.

**ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКА Al,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕЛЕМ  
NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>+НОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>ОН**

Высокую эффективность показал предложенный авторами [29, 32] метод поверхностного модифицирования микроразмерных порошков алюминия, основанный на их пропитке ванадий-содержащими гидрогелями состава V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O. Модифицирование поверхности обеспечило снижение времени задержки воспламенения порошка металла и активировало процесс окисления (горения) за счет образования реакционно- и каталитически активных составляющих. Предложен механизм окисления модифицированного алюминия и изучено влияние скорости нагрева на его термическую стойкость [37, 39].

Для нанодисперсного алюминия существует проблема подавления чрезмерной активности

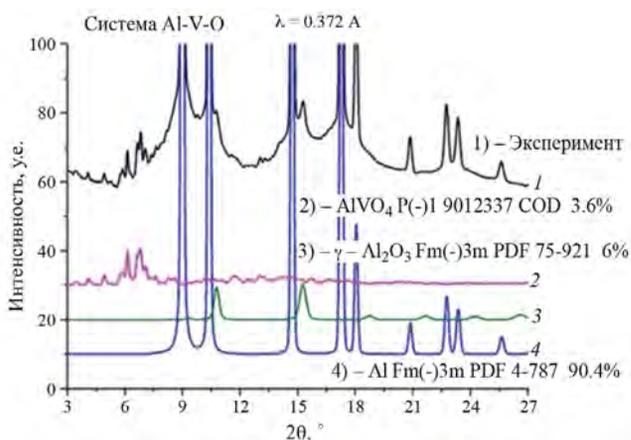


Рис. 8. Дифрактограмма Al, модифицированного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O, при 600°С.

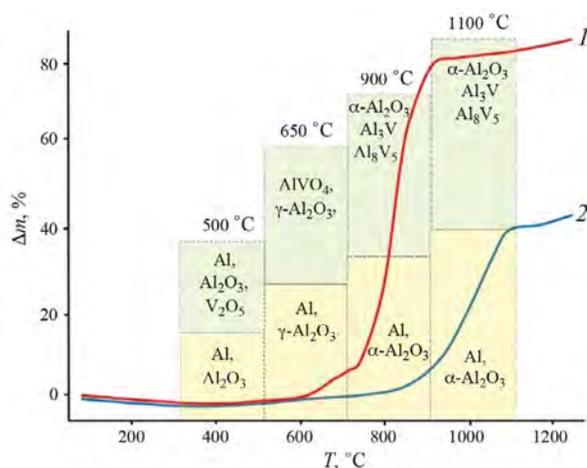


Рис. 9. ТГ Al: 1 – модифицированного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O; 2 – исходный.



частиц, что требует разработки специальных методов их защиты от воздействия внешней среды при хранении и эксплуатации. Высокая реакционная способность нанопорошков алюминия делает их непригодными для модифицирования ванадийсодержащими гидрогелями, так как они могут реагировать с содержащейся в них водой, вызывая понижение концентрации активного металла. В этой связи в [47] предложен альтернативный способ поверхностной активации, основанный на пропитке порошков алюминия ванадийсодержащими растворами, полученными растворением метаванадата аммония в этиленгликоле при слабом нагревании. Использование неводного растворителя понижает вероятность его взаимодействия с металлом и делает возможным проводить активацию порошков алюминия с широким диапазоном степени дисперсности. Методика приготовления растворов метаванадата аммония в этиленгликоле и нанесение на поверхность Al приведены в [47].

Результаты дифракционных исследований с использованием синхротронного излучения при нагревании образца модифицированного порошка алюминия показали, что на начальной стадии окислительного процесса фазовый состав представлен в виде Al (пр. гр. Fm( $^{\circ}$ C)3m:  $a = 4.05$ ),  $Al_2O_3$  (пр. гр. Fd( $^{\circ}$ C)3m:  $a = 7.90$ ) и  $VO_2$  (пр. гр. P2/m:  $a = 9.06$ ,  $b = 5.80$ ,  $c = 4.52$ ) (рис. 10а) [47]. При нагревании до температуры  $200^{\circ}$ C ванадий меняет свою валентность и наблюдается промежуточная его фаза  $V_6O_{13}$  (пр. гр. P21/a:  $11.96$ ,  $b = 3.71$ ,  $10.07$ ) (рис. 10б). Нагревание образца на воздухе выше  $400^{\circ}$ C приводит к образованию  $V_2O_5$  (пр. гр. Pmmn:  $a = 11.48$ ;  $b = 4.36$ ;  $c = 3.55$ ) (рис. 10в). Выше этой температуры, т.е. после перехода алюминия и ванадиевого модификатора в жидкое состояние (рис. 10г), на дифракционных спектрах появляется линия  $AlVO_4$  (пр. гр. P-1:  $a = 6.48$ ;  $b = 7.75$ ;  $c = 9.09$ ) при одновременном исчезновении линий, соответствующих кристаллическим формам оксидов металлов ( $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ).

Дальнейший рост температуры приводит к появлению на дифрактограмме интенсивных максимумов от оксида алюминия ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ , пр. гр. R-3c:  $a = 4.76$ ;  $c = 12.99$ ) и слабых рефлексов, обусловленных образованием интерметаллидов:  $Al_3V$  (пр. гр. I4/mmm:  $a = 3.78$ ;  $c = 8.32$ ) и  $Al_3V_5$  (пр. гр. I-43m:  $a = 9.23$ ) (рис. 10д), присутствующих на фазовой диаграмме системы Al-V [20]. На дифрактограммах образцов, снятых при максимально возможной температуре в условиях эксперимента ( $1100^{\circ}$ C), интенсивность линий, принадлежащих металлическим фазам, заметно снижается, уменьшается галло от жидкой фазы (рис. 10е) [47].

На рис. 11 представлено сравнение двух модификаторов:  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  (1) и  $NH_4VO_3 + HOCH_2CH_2OH$  (2) [47]. Видно, что последний уступает в конечной степени превращения, но для более активных

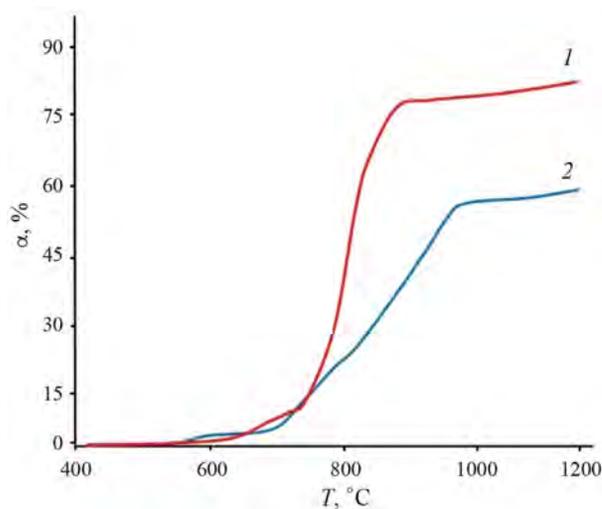


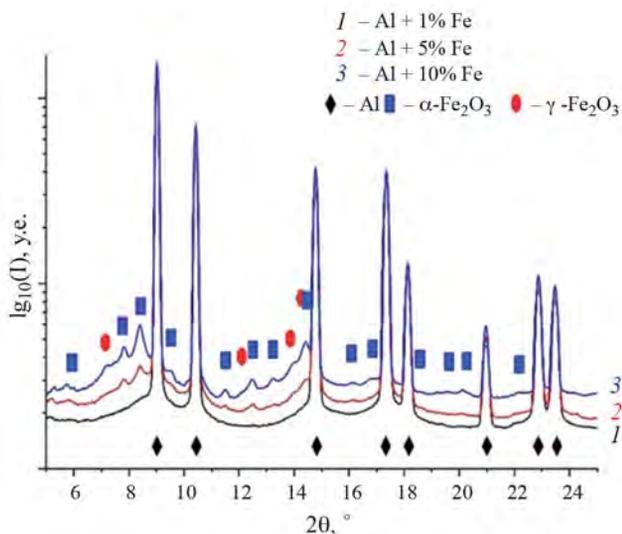
Рис. 11. Кривые ТГ модифицированного порошка Al: 1 –  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ; 2 –  $NH_4VO_3 + HOCH_2CH_2OH$ .

порошков предпочтительнее использовать этиленгликоль.

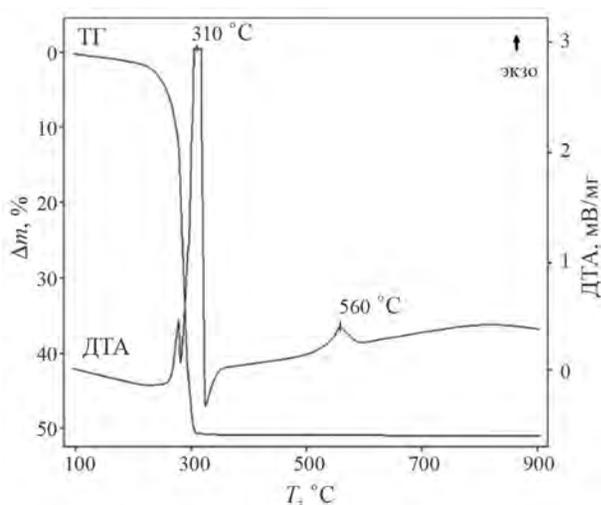
Снижение степени превращения возможно связана с процессом разложения более сложного по составу модификатора на основе метаванадата аммония и этиленгликоля, поскольку в этом случае требуются энергетические затраты. Активный пентоксид появляется на рентгенограммах лишь выше  $400^{\circ}$ C.

#### ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКА Al, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОРМИАТОМ НА ОСНОВЕ Fe

В работе [48] проведено исследование влияния модифицирования микроразмерного порошка алюминия оксидами марганца, железа, кобальта и никеля. Авторами [48] установлено, что лучшим модификатором является оксид железа, нанесенный на поверхность частиц металла, с использованием гидрогеля на основе формиата железа (II) состава  $Fe(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  [49]. По данным термogravиметрического анализа образец, содержащий 2 мас. % Fe, характеризовался наивысшей степенью конверсии алюминия (~ 70 мас. %) при нагревании на воздухе до  $1200^{\circ}$ C и понижением температуры начала активного окисления по сравнению с исходным Al от  $1045$  до  $958^{\circ}$ C. В случае модифицирования оксидом марганца температура активного окисления алюминия тоже снижалась (до  $956^{\circ}$ C), но без положительного влияния на степень его окисления [48]. Учитывая доступность и относительную дешевизну по сравнению с  $V_2O_5$ , оксид железа может быть альтернативой для использования в качестве активатора окисления Al.



**Рис. 12.** Дифрактограммы модифицированных порошков Al с содержанием 1, 5 и 10 мас. % Fe, полученных путем пропитки гелем  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  и нагревания на воздухе до  $350^\circ\text{C}$  методом СИ.



**Рис. 13.** Кривые ТГ и ДТА  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ .

Для исследования поведения модифицированных гелем  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  порошков Al в процессе окисления на воздухе по разработанной методике [49] авторами [50] были приготовлены образцы, содержащие 1, 5 и 10 мас. % Fe. Из данных рентгеновской дифракции методом СИ (рис. 12) следует, что порошки алюминия марки АСД-4, полученные пропиткой гелем и нагреванием на воздухе до  $350^\circ\text{C}$ , помимо оксида железа в форме  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (пр. гр.  $R4_32$ ;  $a = 8.35$ ) уже содержат фазу  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (пр. гр.  $R3(-)$ ;  $a = 5.03$ ;  $c = 13.75$ ). При этом, интенсивность рефлексов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

возрастает при увеличении количества модификатора [50].

Наблюдаемая картина фазообразования может быть обусловлена особенностями термолиза геля, нанесенного на оксидную поверхность частиц порошка алюминия. Согласно [51] фазовый переход  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  начинается выше  $350^\circ\text{C}$  и завершается при температуре  $550^\circ\text{C}$ , что связано с экзотермическим эффектом превращения магнетита в гематит с максимумом на кривой ДТА при температуре  $560^\circ\text{C}$  (рис. 13).

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 он происходит с выделением теплоты при кристаллизации аморфной фазы оксида алюминия в этом температурном интервале.

На рис. 14 представлены дифрактограммы модифицированного порошка Al с содержанием 10% Fe, полученные непосредственно в ходе окисления при нагревании в воздушной среде [50]. Как видно из рис. 14 повышение температуры до  $500^\circ\text{C}$  не приводит к значительным фазовым изменениям в образце. При температуре  $550^\circ\text{C}$  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  $660^\circ\text{C}$  наблюдается рост концентрации оксида алюминия в форме  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (пр. гр.  $R3(-)$ ;  $a = 4.76$ ;  $c = 12.99$ ), который становится интенсивным при температуре выше  $750^\circ\text{C}$ . В ходе окислительного процесса железо стабилизируется в виде  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и при дальнейшем повышении температуры вплоть до  $1000^\circ\text{C}$  не происходит образование других железосодержащих фаз, например,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{AlFe}$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , наблюдаемых в качестве промежуточных продуктов при взаимодействии компонентов термитной системы  $\text{Al}\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [52–54]. Авторами [50] приведены температурные зависимости количества фаз, образующихся в процессе окисления образца  $\text{Al} + 10\% \text{Fe}$  (рис. 15). Где каждый набор точек по температуре – это одна дифрактограмма из рис. 14.

Видно (рис. 15), что около 40% рентгеноаморфной составляющей соответствует количеству жидкого Al в образце при максимальной температуре съемки рентгенограмм ( $1000^\circ\text{C}$ ). После нагрева со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . до  $1000^\circ\text{C}$  и охлаждения аналогичного порошка на воздухе до комнатной температуры, полнопрофильный анализ показал наличие 40% Al в виде кристаллической фазы, 54%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и около 6% гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), что хорошо согласуется с приведенным количеством рентгеноаморфной фазы и оксида  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 15) [50].

Аналогичная картина фазообразования характерна и для образцов с содержанием железа 1

и 5 мас. %, дифрактограммы которых отличаются лишь более слабым проявлением рефлексов оксидов железа. Авторами [50] установлено, что повышение концентрации железа приводит к закономерному снижению температуры стадии интенсивного образования фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет окисления Al от 850°C (1% Fe), до 800°C (5% Fe) и 750°C (10% Fe). Присутствие каких-либо других фаз, кроме Al,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и полиморфных модификаций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в исследованных образцах модифицированных порошков алюминия методом рентгеновской дифракции не установлено.

С целью установления закономерностей влияния модифицирования оксидом железа на реакционную активность порошка алюминия, было проведено исследование 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. [50] (рис. 16). Из кривых ТГ и ДСК следует, что окисление алюминия в модифицированном порошке с концентрацией железа 1 мас. % (рис. 16б) 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 мас. % Fe резко возрастает интенсивность следующего после плавления алюминия тепловыделения (рис. 16в). 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 мас. % Fe интенсивность тепловыделения и температура, соответствующая экзотермическому максимуму, понижаются до 4290 Дж/г и 893°C, а положение пиков второго и третьего максимума немного смещается в низкотемпературную зону (рис. 16г) [50]. Данные для исходного Al приведены на рис. 16а.

Таким образом, 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 (рис. 16, 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 Al +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в вакууме составляет 965°C [55].

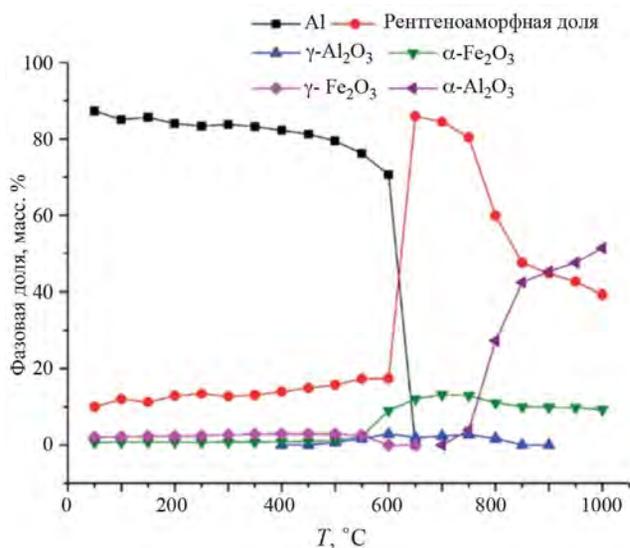


Рис. 14. Дифрактограммы модифицированного порошка алюминия, с содержанием железа 10 мас. %.

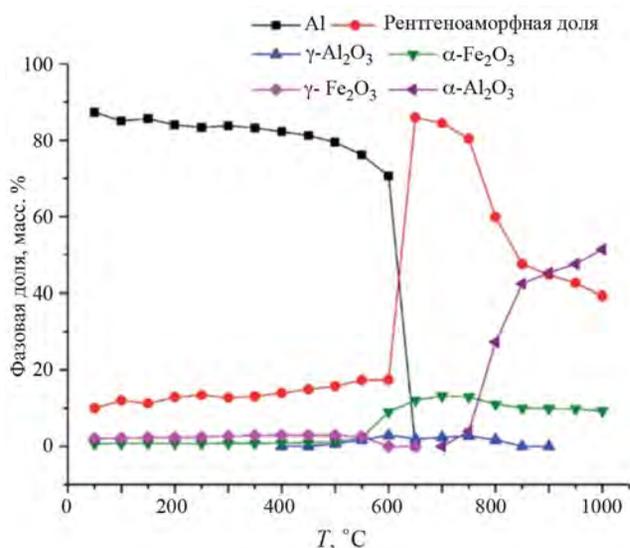
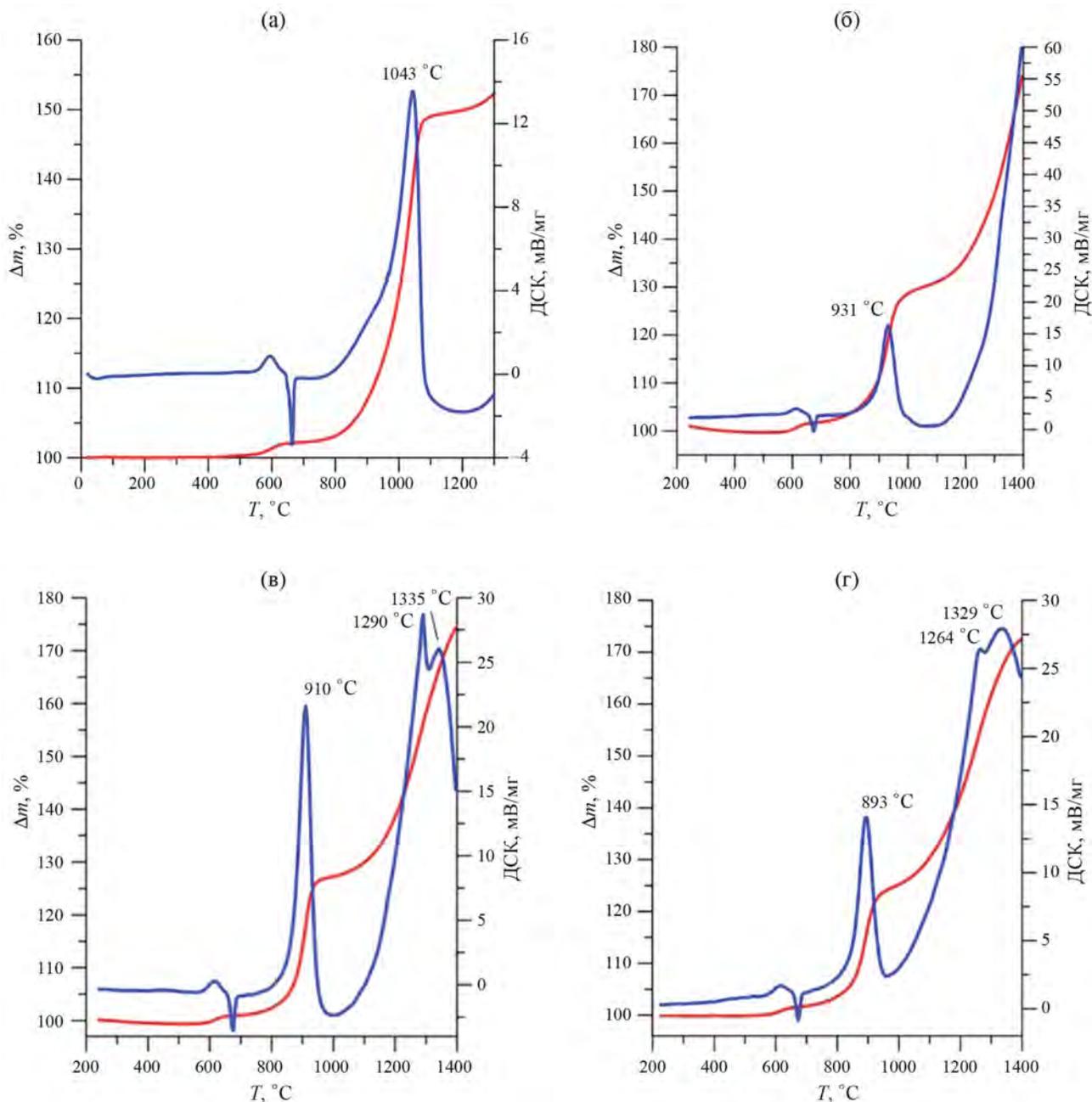


Рис. 15. Зависимости фазового состава от температуры для образца Al + 10% Fe при нагревании на воздухе от комнатной температуры до 1000°C.

### ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКА Al, ЛЕГИРОВАННОГО $\text{Al}_3\text{V}$

Одной из основных причин низкого качества материалов и изделий на основе алюминиевых сплавов, получаемых методом селективного лазерного сплавления, является высокая термодинамическая стабильность оксида алюминия, присутствующего на поверхности частиц порошков. Наличие пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  затрудняет процесс консолидации исходных частиц после лазерного нагрева



**Рис. 16.** Кривые ТГ и ДСК порошков Al, исходного (а) и модифицированного гелем Fe(OH)(HCOO)<sub>2</sub>, содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 (б), 5 (в) и 10 мас. % (г).

и охлаждения, что связано с плохим смачиванием расплавом оксидных оболочек, появлением градиентов концентрации и температуры, что инициирует явление конвекции Марангони [56, 57]. В результате этих причин и высокой скорости охлаждения треков при СЛС [58], в материале появляются трещины, поры и другие дефекты структуры.

Устранение этих дефектов в ряде случаев удаётся реализовать за счет оптимизации техноло-

гических параметров процесса 3D-печати, таких как мощность лазера, скорость сканирования, тип лазера, размер пятна луча при сканировании и пр. Однако наряду с этим большой интерес представляют методы воздействия на оксидную оболочку и металлическое (алюминиевое) ядро частиц порошка за счет термических инициируемых химических реакций на поверхности частиц непосредственно в ходе сплавления при 3D-печати [59–61].

Использование термически инициируемых химических реакций на поверхности частиц порошков в условиях лазерного нагрева, несомненно, представляет большой интерес, но в каждом конкретном случае для каждого модификатора на поверхности порошка необходимы экспериментальные исследования. В работе [62] было показано, что использование гидрогеля  $V_2O_5$  для устранения влияния оксидных оболочек на поверхности частиц Al на пористость спеченного материала, должно быть ограничено малыми количествами пентоксида из-за высоких скоростей нагрева и охлаждения материала в процессе печати. Это ограничение не позволит в данном случае повлиять и на физико-механические свойства материала, так как для этого требуется значительно увеличение концентрации V. Но этот результат послужил основой разработки нового порошка для метода СЛС.

Авторами [63] разработан способ получения порошка на основе алюминия для 3D-печати, обеспечивающий расширение номенклатуры порошковых сплавов, обладающих рабочими характеристиками, необходимых для использования на современных 3D-принтерах. За счет легирования алюминия лигатурой  $Al_3V$  с высоким содержанием ванадия (около 70 мас. %) методом распыления расплава аргоном получен порошок сплава Al–2.3% V.

Проведенные в работе [64] дифракционные исследования с использованием источника синхротронного излучения показали (рис. 17), что в составе порошка сплава Al–2.3% V помимо металлического Al (94.5 мас. %, пр. гр. Fm(–)3m:  $a = 4.05$ ) присутствуют интерметаллиды  $Al_{10}V$  с кубической структурой типа  $Mg_3Cr_2Al_{18}$  (4.6 мас. %, пр. гр. Fd(–)3m:  $a = 14.50$ ) [65] и  $Al_3V$  (0.9 мас. %, пр. гр. I4/mmm:  $a = 3.78$ ;  $c = 8.32$ ) [66].

При нагреве до  $900^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . фиксируется появление расплава алюминия при температуре  $680^\circ\text{C}$  (рис. 18) [64]. При охлаждении со скоростью  $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ . кристаллизация сплава происходит при  $650^\circ\text{C}$ , что связано с погрешностью определения температуры в методе СИ [33, 39], где относительная погрешность определения температуры составляла около 5%.

В процессе нагрева начинаются переходы между различными фазами интерметаллидов [64]. Начиная от температуры  $630^\circ\text{C}$ , исчезают рефлексы фазы  $Al_3V$  одновременно с ростом интенсивности рефлексов  $Al_{10}V$ , однако уже после плавления, примерно при температуре  $740^\circ\text{C}$ , происходит обратный переход. Далее скачки интенсивности для отдельных рефлексов затрудняют фазовую идентификацию, тем не менее, можно говорить о существовании крупных кристаллитов фазы  $Al_3V$  вплоть до  $850^\circ\text{C}$ . Авторы [64] отмечают рефлекс

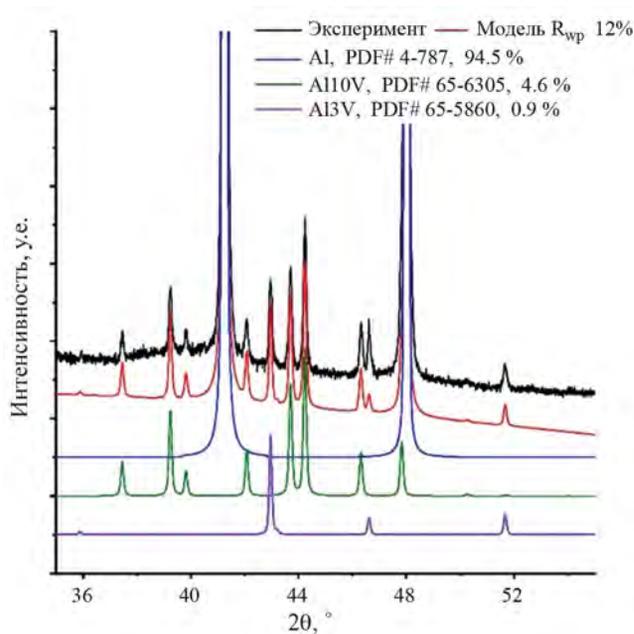
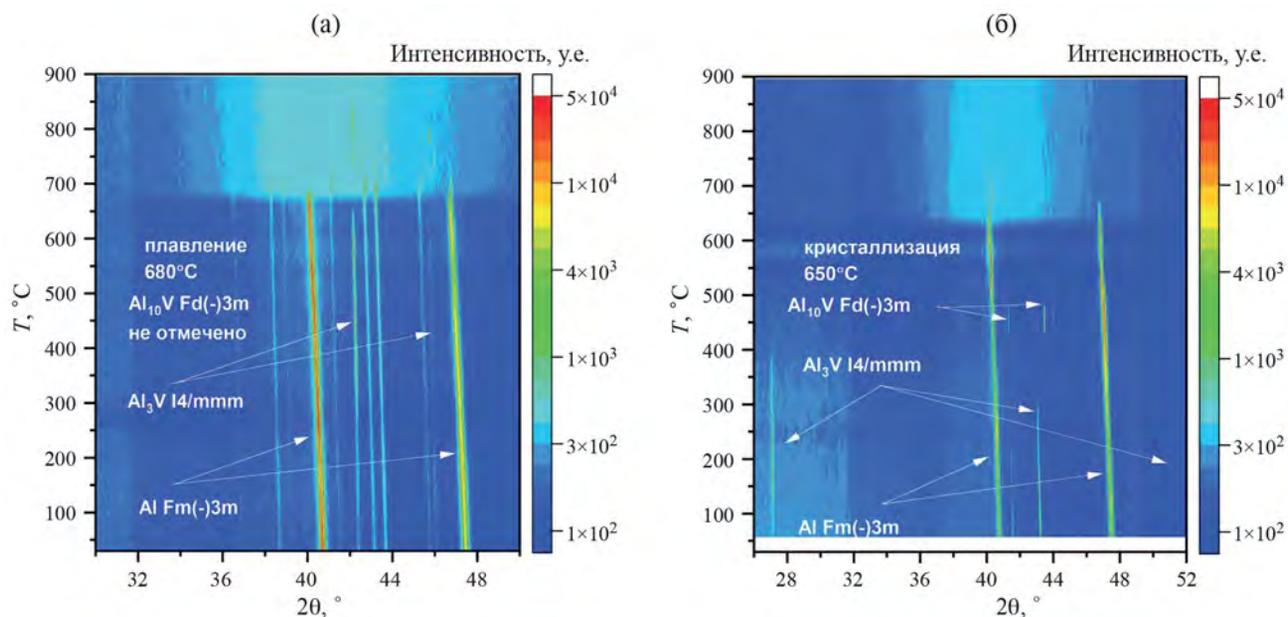


Рис. 17. Дифрактограмма исходного образца Al–2.3% V и модельные дифрактограммы алюминия Al и интерметаллидов  $Al_{10}V$  и  $Al_3V$ .

в окрестности  $44^\circ$ , появляющийся при температуре  $720^\circ\text{C}$ , который относят к фазе AlV (пр. гр. Im(–)3m:  $a = 3.07$ ). Сильно уширенный рефлекс в области  $49^\circ$ , появляющийся при подходе к  $900^\circ\text{C}$  и сохраняющийся после охлаждения, в свою очередь, может относиться к рефлексу (400) фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (пр. гр. Fd(–)3m:  $a = 7.94$ ).

На всех дифрактограммах наблюдаются скачки интенсивностей, связанные с условиями съемки (однокоординатный детектор, малая область засветки образца) и тем, что порошок сплава Al–2.3% V достаточно крупнокристаллический (средний размер частиц – 30 мкм). Наиболее сильно этот эффект проявляется для фаз интерметаллидов в расплаве и при его охлаждении, осложняя тем самым проведение полнопрофильного анализа. В процессе же кристаллизации происходит увеличение размера кристаллитов, что сильно затрудняет определение областей существования фаз, тем не менее наблюдаются те же фазы интерметаллидов, что и при нагреве. В конечном состоянии существуют фазы  $Al_3V$  и  $Al_{10}V$ , однако их массовое соотношение определить не удалось [64]. Кроме этого, сохраняется уширенный рефлекс, который относится к  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При этом масс-спектрометрия не показала значительного поглощения кислорода, что согласуется с малым количеством дисперсного оксида в образце после эксперимента [64].

Авторами [64] отмечено, что при увеличении скорости нагрева до  $100^\circ\text{C}/\text{мин}$  дифракционные



**Рис. 18.** Карты дифракционной интенсивности от угла дифракции и температуры для образца Al–2.3% V в потоке синтетического воздуха: а) при нагреве со скоростью 10°C/мин.; б) при охлаждении со скоростью 30°C/мин.

результаты схожи с результатами при более медленном нагреве — новых фаз интерметаллидов не появлялось, лишь фиксируется более высокая температура перехода в расплав — 720°C.

Термогравиметрический анализ показал [64], что на начальном этапе взаимодействия первичного порошка Al марки АПК (570–650°C) при скорости нагрева 10°C/мин. наблюдается экзотермический пик (рис. 19а), который, как объяснялось в работе [5], связан с нарушением защитных свойств барьерного слоя на поверхности частиц за счет перехода аморфного оксида алюминия в кристаллическую  $\gamma$ -форму. Следующий за этим эндотермический эффект связан с расплавлением порошка. В ходе дальнейшего окисления наблюдается единственный максимум при 1028°C на кривой ДСК, связанный с образованием  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как следует из кривой ТГ, степень превращения при 1200°C составляет 12.5% (рис. 19а) [64].

В случае образца Al–2.3% V (рис. 19а) экзотермический эффект при 570–650°C отсутствует и вслед за этим после плавления появляется экзотермический эффект, по площади равный таковому для чистого алюминия в области перехода аморфного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вызвано это влиянием V на температуру перехода. В этот момент, как показал рентгенодифракционный анализ (рис. 18а), начинает количественно меняться содержание Al<sub>3</sub>V и Al<sub>10</sub>V и фиксируется образование нового ванадиевого интерметаллида [64].

Далее вплоть до 950°C окисление порошков Al и его сплава практически аналогично. Выше этой

температуры окисление образца Al–2.3% V ускоряется и на кривой ДСК фиксируется максимум тепловыделения при 990°C, что почти на 40°C ниже единственного, аналогичного максимума, характерного для чистого Al. Дальнейший рост температуры приводит к появлению второго максимума на кривой ДСК. В этом температурном интервале сказывается влияние ванадия в виде интерметаллидов на ход окисления, инициируя более активное взаимодействие с окислительной газовой средой, что приводит к увеличению прироста массы образца сплава Al–2.3% V (рис. 19а). При максимальной температуре нагрева полнота его окисления составляет ~18%.

При повышении скорости нагрева образцов до 50°C/мин. (рис. 19б) наблюдается незначительный сдвиг процесса их окисления в более высокотемпературную область и уменьшение степени превращения, по сравнению с более низкой скоростью (10°C/мин.) [64]. Активное окисление приходится на участок с экзотермическим эффектом в температурном интервале 1050–1100°C. Сплав Al–2.3% V при 1200°C имеет степень превращения около 10%, а температура максимума его скорости тепловыделения на кривой ДСК на 14° выше, чем у первичного порошка Al марки АПК.

Из результатов термического анализа следует, что отсутствие экзотермического эффекта перед плавлением сплава говорит о том, что пленка продуктов взаимодействия с кислородом воздуха сохраняет свою сплошность вплоть до плавления металлического ядра частиц. Термические

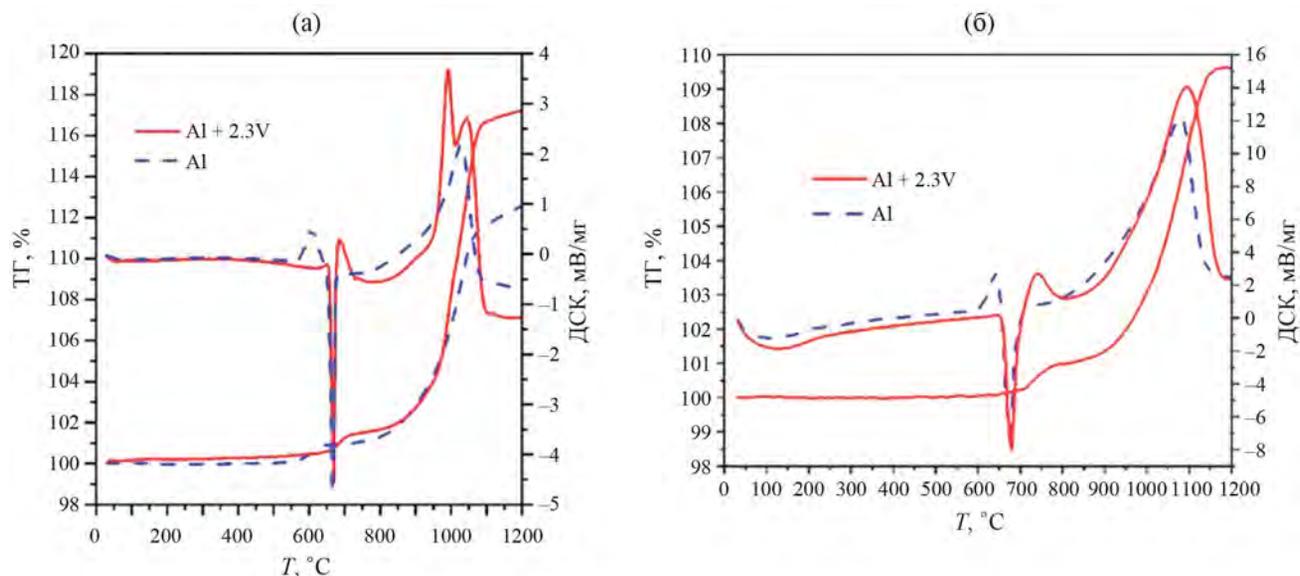


Рис. 19. Кривые ТГ и ДСК первичного Al и сплава Al–2.3% V при скорости нагрева: 10 (а), 50 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  (б).

напряжения, вызванные разницей температурных коэффициентов расширения металлического ядра и оксидной оболочки, приводят к возникновению высоких давлений и разрыву пленки, а также диспергированию частиц порошка [58]. В окислительной среде, как это следует из рис. 14, это приводит к ускорению окисления (экзоэффект).

Таким образом, наличие в структуре порошка сплава Al–2.3% V интерметаллидов ( $\text{Al}_3\text{V}$ ,  $\text{Al}_{10}\text{V}$ ), отсутствие низкотемпературных оксидных фаз ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{AlVO}_4$ ) способствует консолидации частиц, снижению пористости и значительному улучшению механических характеристик (1.5–2 раза) сплавленного материала по сравнению с 3D-образцами из первичного алюминия [67]. Интерметаллидные включения A–V дисперсно упрочняют структуру матрицы, при этом пластичность СЛС-изделия сохраняется на уровне пластичности первичного Al. СЛС-материал из порошка сплава Al–2.3% V близок по прочности 3D-образцу из сплавов АМГ2 [68], силумина Al–12% Si [69] и превосходит их по пластическим свойствам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приведенном обзоре мы коснулись лишь части задач материаловедения, которые можно эффективно решать с помощью дифракционного метода с использованием источника синхротронного излучения. В основном это поиск путей активизации порошков на основе алюминия для разработки научных основ синтеза новых материалов для энергетических конденсированных систем различного назначения и технологий 3D-печати. Если методы термогравиметрии и дифференциальной

сканирующей калориметрии позволяют определить оптимальную концентрацию модифицирующей добавки, то в сочетании с синхротронным анализом появляется возможность выявления особенностей и последовательности фазообразования непосредственно в ходе окисления. Это позволяет расширить наши представления о механизме быстропротекающих процессов окисления и делает более осозанным поиск перспективных порошков на основе алюминия и принципов создания прорывных технологий получения новых функциональных материалов на основе дисперсных систем с управляемыми свойствами поверхности.

Данная работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № 124020600007-8.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодников Д.А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. 432 с.
2. Korotkikh A.G., Sorokin I.V., Arkhipov V.A. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2022. V. 58. № 4. P. 42.
3. Becksted M.W. A Summary of Aluminum Combustion // RTO/VKI Special Course on "Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion", 2004. RTO-EN-023.
4. Glotov O.G. // Progress in Aerospace Sciences. 2023. V. 143. P. 1.
5. Кононенко В.И., Шевченко В.Г. Физикохимия активизации дисперсных систем на основе алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 238 с.

6. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Латош И.Н. // ФГВ. 1994. Т. 30. № 5. С. 142.
7. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Буланов М.А. и др. // ФГВ. 1998. Т. 34. № 1. С. 45.
8. Шевченко В.Г. // ФГВ. 2011. Т. 47. № 2. С. 45.
9. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Чураев А.В. и др. // Хим. Физика. 2005. Т. 24. № 8. С. 92.
10. Золотарев К.В., Анчаров А.И., Винокуров З.С. и др. // Изв. РАН 2023. Т. 87. № 5. С. 614.
11. Scherrer P. // Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl. 1919. V. 2. P. 98.
12. Алферов Д.Ф., Башмаков Ю.А., Черенков П.А. // Успехи физ. наук. 1989. Т. 157. № 3. С. 389.
13. Coppens P. Synchrotron Radiation Crystallography. London, San Diego: Academic Press, 1992. 316 p.
14. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D. et al. // Nuclear Instruments Methods Physics Research A. 2009. V. 603. P. 76.
15. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A. et al. // Nucl. Inst. Meth. A. 2001. V. 470. № 12. P. 80.
16. Piminov P.A., Varanov G.N., Bogomyagkov A.V. et al. // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
17. Gates-Rector S., Blanton T. // Powder Diffraction. 2019. V. 34. № 4. P. 1.
18. Rietveld H. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65.
19. Шевченко В.Г., Кузнецов М.В., Бибанова С.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 540.
20. Лякишев П.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т: Т. 1. М.: Машиностроение, 1997. 992 с.
21. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Анчаров А.И. и др. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 5. С. 39.
22. Шевченко В.Г., Кузнецов М.В., Конюкова А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 649.
23. Шевченко В.Г., Булатов М.А., Кононенко В.И. и др. Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия. М.: Порошковая металлургия, 1988. № 2. С. 1.
24. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Анчаров А.И. и др. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 28.
25. Гребенщиков И.В. Диаграммы состояния тугоплавких оксидов: Справочник: Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. Л.: Наука, 1985. 284 с.
26. Tamman G. Lehrbuch der Metallkunde des Eisens und der Nichteisenmetalle. Springer-Verlag, 1929. 250 p.
27. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 1. М.: Изд-во Иностран. лит., 1963. 415 с.
28. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. и др. // Хим. Физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 10.
29. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. и др. Способ активации порошка алюминия. Патент РФ № 2509790. 20.03.2014.
30. Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Popov N.A. et al. // Intern. J. of Engineering Research & Science. 2018. V. 4. № 4. P. 18.
31. Коротких А.Г. Влияние дисперсности порошка алюминия на процессы зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем. Дис. ... д.ф.-м.н. Томск, 2012. 302 с.
32. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 70.
33. Sharipova N.S., Ksandopulo G.I. // Combustion, Explosion, and Shock Waves, 1997. V. 33. P. 659.
34. Yen N.H., Wang L.Y. // Propellants Explos. Pyrotech. 2012. V. 37. P. 143.
35. Ромоданова Л.Д., Похил П.Ф., Каданер Э.С. // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 3. С. 330.
36. Woo K.D., Kim J.H., Kwon E.P. et al. // Met. Mater. Int. 2010. V. 16. P. 213.
37. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Винокуров З.С. и др. // Там же. 2019. Т. 55. № 3. С. 50.
38. Fargeot D., Mercurio D., Dauger A. // Material Chemistry and Physics. 1990. V. 24. P. 299.
39. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 65.
40. Андриевский Р.А., Хачоян А.В. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов. М.: Рос. хим. журн. 2009. Т. 52. № 2. С. 4.
41. Русанов А.И. Коллоидно-химические аспекты нанонауки. Минск: Наноструктурные материалы. Получение, свойства, применение. 2009. С. 71.
42. Акашев Л.А., Попов Н.А., Кузнецов М.В. и др. // Журн. физ. Химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 287.
43. Мальцев В.М., Брейтер А.Л., Попов Е.Н. и др. О некоторых закономерностях горения дисперсных металлов в конденсированных системах. Львов: Физика конденсированных систем, 1989. № 32. С. 77.
44. Rietveld A. 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>.
45. Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers // Access mode: <http://www.crystallography.net>.
46. Dabrowska G., Tabero P., Kurzawa M.J. // Phase Equilibria and Diffusion. 2009. V. 30. № 3. P. 220.
47. Shevchenko V., Eselevich D., Krasilnikov V. et al. // Physics Procedia. 2016. V. 84. P. 330.
48. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 25.

49. Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. и др. Способ получения формиата железа (II). Патент РФ № 2670440. 23.10.2018.
50. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 2. С. 37.
51. Yeу X., Liny D., Jiaoz Z. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 2739.
52. Wang Y., Song I., Jiang W. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China., 2014. V. 24. P. 263.
53. Duraes L., Costa D.F.O., Santos R. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 465. P. 199.
54. Liu Y., Qian Q., Xu C. et al. // Asian J. Chem. 2013. V. 25. P. 5550.
55. Monogarov K.A., Pivkina A.N., Grishin L.I. et al. // Acta Astronautica. 2017. V. 135. P. 69.
56. Kruth J.P., Levy G., Klocke F. et al. // Ann CIRP. 2007. V. 56. № 2. P. 730.
57. Kruth J.P., Mercelis P., Van Vaerenbergh J. et al. // Rapid Prototype J. 2005. V. 11. № 1. P. 26.
58. Евгенов А.Г., Базылева О.А., Королев В.А. и др. // Авиационные материалы и технологии. 2016. Т. 43. № S1. С. 31.
59. Dadbakhsh S., Hao L. // J. Alloy Comp. 2012. V. 541. P. 328.
60. Dadbakhsh S., Hao L. // Adv. Eng. Mater. 2012. V. 14. № 1–2. P. 45.
61. Ghosh S.K., Bandyopadhyay K., Saha P. // Mater. Charact. 2014. V. 93. P. 68.
62. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. // Физикохимия поверхности и защита материала, 2023. Т. 59. № 4. С. 405.
63. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Бакланов М.Н. Способ получения порошка на основе алюминия для 3D-печати. Патент РФ № 2754258. 31.08.2021.
64. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. и др. // Физическая химия. 2023. Т. 97. № 10. С. 1528.
65. Safarik D.J., Klimczuk T., Llobet A. et al // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 1. P. 014103.
66. Maas J., Bastin G., Loo F.V. et al. // Intern. J. of Materials Research, 1983. V. 74. № 5. P. 294.
67. Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Popov N.A. et al. // Physics of Metallography. 2024. V. 125. № 5. P. 555.
68. Филиппов М.А., Бараз В.Р., Гервасьев М.А. Методология выбора металлических сплавов и упрочняющих технологий в машиностроении: учебное пособие: в 2 т. Т. II. Цветные металлы и сплавы. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. 236 с.
69. Бродова И.Г., Чикова О.А., Петрова А.Н. и др. // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. № 11. С. 1204.

## SYNCHROTRON RADIATION IN SOLVING OPTIMIZATION PROBLEMS FOR PROPERTIES OF ALUMINUM POWDERS AS METALLIC FUELS AND RAW MATERIALS FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES

D. A. Eselevich<sup>a, \*</sup>, V. G. Shevchenko<sup>a</sup>, Z. S. Vinokurov<sup>b</sup>, and B. P. Tolochko<sup>c, d</sup>

<sup>a</sup>Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

<sup>b</sup>Shared Research Facility “Siberian Ring Source of Photons”, G. K. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Naukograd, Russia

<sup>c</sup>G. I. Budker Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

<sup>d</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

\*e-mail: diablohulk@gmail.com

**Abstract.** The results of studies of reactivity and phase formation features in the process of oxidation of aluminum-based powders by TG (thermogravimetry), DSC (differential scanning calorimetry), and X-ray diffraction of synchrotron radiation directly in the process of programmed heating are considered. When applied together using synchrotron radiation, thermal and phase analyses are shown to help get an idea of fast oxidation mechanism processes and accelerate the selection of modifiers to optimize the properties of dispersed aluminum-based systems and technological parameters of synthesis of materials with controlled properties.

**Keywords:** TG, DSC, X-ray diffraction, in situ phase formation, oxidation mechanism, aluminum powders, modifiers, Ca, Ba, V, Fe, gels