

На правах рукописи



Еселевич Данил Александрович

**Исследование активности и полноты окисления дисперсного  
алюминия, модифицированного ПАВ различной природы (Са, Ва, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

02.00.04 – физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург - 2015



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Большинство известных в настоящее время твердых ракетных топлив содержат металлический алюминий в виде тонкоизмельченного порошка. Добавление 15% алюминия к топливу может на тысячу градусов повысить температуру продуктов сгорания (с 2200 до 3200 К); заметно возрастает и скорость истечения продуктов сгорания из сопла двигателя - главный энергетический показатель, определяющий эффективность ракетного топлива. В этом плане конкуренцию алюминию могут составить только литий, бор, бериллий, но все они имеют ограничения при использовании в реальных композициях СТРТ (смесевых твердых ракетных топлив). Литий слишком активен и в чистом виде не может быть совмещен с другими компонентами СТРТ, продукты окисления бериллия токсичны, бор очень трудно воспламенить из-за высокой температуры плавления и наличия на его поверхности легкоплавкой фазы оксида, затрудняющей доставку окислителя (кислорода) к его поверхности.

Несмотря на высокий уровень энергоемкости металлического алюминия, до сих пор не удается полностью реализовать его потенциальные возможности, что связано как со сравнительно крупными размерами используемых частиц, так и наличием на их поверхности оксидной пленки, обладающей высокими защитными свойствами. Особую роль играет низкая температура плавления, приводящая к агломерации частиц.

Для наиболее полной реализации возможностей порошкообразного алюминия в последние годы большое внимание уделяют разработке методов активации и оптимизации процессов его горения. На данный момент можно выделить следующие наиболее распространенные методы активации горения порошков алюминия: высокоэнергетический размол; тефлорирование; добавки более активных металлов и металлоидов; капсулирование частиц порошка d-металлами; добавки оксидантов; добавки низкоплавких поливанадатов щелочных металлов и оксидной ванадиевой бронзы; использование порошков сплавов с активными металлами, а также ультра- и наноразмерных порошков алюминия

Анализ литературных данных по активации окисления алюминия показал, что наиболее перспективными являются направления, связанные с поиском возможностей влияния на структуру и свойства барьерного слоя продуктов взаимодействия, образующихся на поверхности частиц в процессе окисления. Это становится возможным в случае использования поверхностно и реакционно-активных элементов для легирования алюминия, а также легкоплавких поливанадатов для создания наноструктурированной оболочки на поверхности частиц, обеспечивающей высокие скорости доставки окислителя в зону реакции. И в том и в другом случае удастся повысить полноту и скорость окисления порошков

на основе алюминия, однако механизм воздействия модификаторов на характер взаимодействия до сих пор не установлен, а в случае модификации поверхности частиц не найдены оптимальные пути создания однородной пленки. В связи с этим, получение информации о свойствах исходных границ раздела, а также о процессах, происходящих на межфазных границах непосредственно в ходе окисления частиц, является актуальной задачей, решение которой необходимо для синтеза новых энергоемких материалов.

Работа выполнена в рамках тем, включенных в планы фундаментальных научных исследований Института химии твердого тела УрО РАН «Свойства конденсированных систем на основе элементов II-VIII групп Периодической системы, взаимодействия в объеме и на межфазных границах, масштабные эффекты и новые материалы» (№ гос. регистр.: 01201054470); «Синтез, физико-химические свойства и реакционная активность энергонасыщенных систем на основе алюминия при взаимодействии с активными газовыми средами и водой» (№ гос. регистр.: 01201364485); НИР «Модифицирование алюминиевого горючего для составов с повышенной эффективностью и быстротой». Государственный контракт № 10411.1003902.16.05 между ФГУП «НИИПМ» и Минпромторгом России; молодежный проект РФФИ № 12-02-31401 «Эллипсометрические исследования процессов окисления поверхности сплавов алюминий-РЗМ»; координационный план Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН. «Наработка опытных образцов активированных порошков для повышения энергетики РДТТ с целью применения на изделиях типа 3М-14 (3М-14КВ1) и 3М-54 (3М-54КВ1)» (Договор № 065-2014).

**Цель и задачи.** Целью данной работы является разработка способов активации окисления порошков алюминия путем объемного и поверхностного модифицирования. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние Са, Ва и  $V_2O_5$  на полноту и активность окисления порошков алюминия типа АСД-4.
2. Исследование поверхностной концентрации легирующих добавок и влияния сегрегации Са и Ва на состав и структуру поверхности частиц.
3. Разработка способа модификации поверхности частиц алюминия за счет пропитки оксидного слоя гидрогелем  $V_2O_5$ .
4. Изучение процессов фазообразования при окислении на воздухе модифицированных порошков непосредственно в ходе программируемого нагрева методом рентгеновского фазового анализа с использованием источника синхротронного излучения.

5. Разработка механизмов воздействия легирования и поверхностного модифицирования на активность и полноту окисления порошков типа АСД-4.

**Научная новизна работы:**

- Впервые установлено многократное увеличение концентрации Са и Ва в поверхностных слоях частиц порошков сплавов на основе алюминия;
- На основе анализа данных о поверхностной сегрегации Са и Ва, а также результатов дифракционных исследований методом СИ, установлено наличие в структуре частиц интерметаллических соединений наиболее богатых алюминием;
- Впервые методом рентгеновской дифракции с использованием СИ получена информация об изменении фазового состава оксидной оболочки и металлического ядра частиц модифицированных порошков алюминия непосредственно в процессе окисления;
- Установленные последовательности фазообразования позволили разработать механизмы воздействия модификаторов на активность и полноту окисления дисперсного алюминия;
- Разработан способ активизации окисления алюминия за счет пропитки оксидного слоя гидрогелем  $V_2O_5$ .

**Практическая значимость.** Закономерности взаимодействия с кислородом при окислении легированных порошков на основе алюминия расширяют представления о влиянии процессов адсорбции и фазообразования на реакционную активность дисперсных систем, позволяют целенаправленно управлять свойствами межфазных поверхностей. Изученные модификаторы позволяют активировать алюминий, используемый в качестве металлического горючего в ЭКС (энергетической конденсированной системе) различного назначения. За счет создания наноструктурированного слоя на поверхности микроразмерных алюминиевых частиц достигнута полнота и скорость окисления в аналогичных условиях нагрева, характерные для УДП (ультрадисперсного порошка) А1ех. Новизна и практическая значимость предложенного решения подтверждена патентом России № 2509790.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. При введении в алюминий 1.5 мас. % Са и Ва, поверхностная концентрация легирующих элементов за счет их высокой поверхностной активности возрастает в 40 – 50 раз.
2. Имеющиеся в структуре порошков сплавов интерметаллические соединения  $Al_4Ca$ ,  $Al_2Ca$ ,  $Al_4Ba$  способствуют ускорению окисления порошка за счет их высокой реакционной активности, а также структурной и фазовой неоднородности образующихся продуктов окисления.

3. Изменения состава оксидной оболочки и металлического ядра, происходящие в ходе окисления, являются причиной возникновения напряжений, приводящих к потере защитных свойств и активизации окисления.
4. Последовательность фазообразования, установленная непосредственно в ходе окисления, определяет механизм воздействия металлических модификаторов на активность и полноту окисления порошков.
5. В случае модификации поверхности АСД-4 пропиткой оксидного слоя гидрогелем  $V_2O_5$  низкотемпературная активация окисления связана с протеканием термитной реакции и разрушением оксидной оболочки с образованием  $AlVO_4$ .

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: ВМК «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012); ВК «Химия твердого тела и функциональные материалы» (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 2012); ВК «Физикохимия ультрадисперсных систем» (НИЯУ МИФИ, Москва, 2012); 4<sup>th</sup> Russian-German Travelling Seminar Physics and Chemistry of Nanomaterials (PCnano) and Synchrotron Radiation, TS & PCnano-2012 (Germany-France, 2012); МНК «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» и Международная школа молодых ученых и специалистов «Плазменные технологии в исследовании и получении новых материалов», ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет (Казань, 2012 г); Abstracts of International Conference “*Functional Materials*”, ICFM’2013 (Ukraine, 2013); V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013» (Москва, 2013); V ВНК «Физикохимия процессов переработки полимеров» (2013); Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель 2014» (Суздаль, 2014); Научная сессия «НИЯУ МИФИ-2014» (Москва, 2014); XX Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения «СИ-2014» (Новосибирск, 2014); 5<sup>th</sup> Russian-German Travelling Seminar on Physics and Chemistry of Nanomaterials, TS & PCnano-2014 (Russia, 2014). Научная сессия «НИЯУ МИФИ-2015» (Москва, 2015).

**Личный вклад автора.** Автором или при его личном участии получена основная часть экспериментальных результатов, приведенных в диссертационной работе. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проведено автором совместно с научным руководителем. Автором освоены экспериментальный метод дифракционного анализа с использованием источника синхротронного излучения на базе оборудования ЦКПСЦСТИ ИЯФ СО РАН и обработка полученных результатов.

**Публикации:** Материалы диссертации опубликованы в 20 печатных работах, в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, соответствующих перечню ВАК; 1 патенте и в 14 статьях и тезисах в сборниках трудов конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 121 страницах, включает 49 рисунков, 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 125 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, определены объекты исследований, сформулирована цель работы и изложены основные положения, выносимые на защиту. Сделан краткий обзор существующих способов активизации окисления дисперсного алюминия.

**В первой главе** рассматриваются физико-химические свойства смесевых ракетных топлив. Выделены основные характеристики металлических горючих, влияющие на их эффективность в составе твердого ракетного топлива (ТРТ). К ним относятся, наряду с высокой удельной теплотой сгорания, содержание активного (не окисленного) металла, форма частиц и их размер.

Проведен анализ процессов, сопровождающих окисление частиц алюминия. Рассмотрено влияние легирования на кинетику и механизм окисления порошков сплавов на основе алюминия и обоснован выбор Са и Ва в качестве легирующих добавок к алюминию для повышения эффективности его окисления. Обоснована перспективность использования микроразмерных порошков алюминия в случае модификации барьерного слоя на их поверхности за счет добавок поливанадатов. Показано, что за счет создания равномерного модифицированного покрытия на поверхности частиц порошка возможно значительное повышение активности их окисления. Показана также перспективность использования методов анализа состава поверхности частиц и рентгеновского фазового анализа с использованием источника синхротронного излучения (СИ) непосредственно в ходе нагрева в окислительных средах для разработки новых эффективных металлических горючих.

**Вторая глава** содержит описание методов исследования, обработки полученных данных и синтеза сплавов Al-ЩЗМ (щелочноземельные металлы). Для получения порошков использовался метод диспергирования расплавов. По сравнению с другими промышленными способами (восстановление оксидов металлов; гидрометаллургические и карбонильные методы; электролиз водных растворов и солевых расплавов; механическое измельчение) данный метод имеет ряд преимуществ таких, как сравнительно малые энергозатраты, высокая

производительность, технологичность процесса, широкие возможности его автоматизации, экологическая чистота. Распыление особенно эффективно при получении порошков многокомпонентных сплавов, поскольку обеспечивает объемную равномерность химического состава каждой частицы. Достоинством данного метода является возможность регулирования размера и формы частиц, имеющих важное значение почти во всех промышленных производствах металлических порошков. Форму частиц распыленных порошков можно видоизменять от идеально сферической до совершенно неправильной, регулируя процесс распыления между распадом жидкого металла и затвердеванием капли. В нашем случае для изготовления порошков алюминия с кальцием и барием была использована установка ООО «Распылительные системы и технологии» УР-16-300-0,6-У4 с годовым объемом производства до 500 кг. В результате были получены порошки сплавов Al-0.88 ат.% Са и Al-0.26 ат.% Ва со средним диаметром сферических частиц 5 мкм.

Исследование процесса окисления, морфологии, химического состава и аттестацию полученных порошков проводили, используя методы термогравиметрического анализа, РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), ИК-спектроскопии (инфракрасная спектроскопия), масс-спектроскопии с индуктивной связанной плазмой, электронной микроскопии.

Для проведения дифракционных исследований применялось синхротронное излучение от накопителя ВЭПП-3 на станции 4-го канала СИ, при котором монохроматическое излучение ( $\lambda = 0.368 \text{ \AA}$ ) проходило сквозь тонкий слой образца и давало дифракционную картину, регистрируемую плоским двумерным детектором. В качестве детектора использовалась система на основе запоминающих экранов MAR345 фирмы Marresearch. Образец порошка размещался в отверстие держателя из оксида алюминия в нагревателе с программируемой скоростью нагрева (10 К/мин.) до 1273 К на воздухе. Данный метод позволил получить сведения о характере быстропротекающих процессов окисления на воздухе сплавов Al-0.88 ат.% Са и Al-0.26 ат.% Ва, а также образцов с модифицированной поверхностью.

В **третьей главе** содержатся экспериментальные результаты исследования поверхностной сегрегации Са и Ва в сплавах на основе алюминия и особенности их окисления. Аттестация поверхности частиц порошков Al-Са, Al-Ва проводилась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном спектрометре ESCALAB МК II. По данным химического анализа, объемное содержание Са и Ва в порошках составляет около 0.88 и 0.26 ат.%, соответственно. Частицы обоих порошков имеют сферическую форму. Величина удельной поверхности образца, легированного кальцием - 0.2 м<sup>2</sup>/г (средний диаметр частиц



11 мкм), а для образца, легированного барием – 0.47 м<sup>2</sup>/г при среднем размере частиц около 5 мкм.

Известно, что металлический алюминий на воздухе всегда покрыт пассивирующей пленкой оксида, ограничивающей окисление металла на большую глубину. Толщина естественной оксидной пленки на алюминии не превышает 1-2 нм и при глубине анализа РФЭС 3-5 нм захватываются слои как поверхностного оксида, так и подслоя металла. Причем поверхностный оксидный слой сильно экранирует сигнал от «объема» и искусственно занижает интенсивность соответствующей полосы в спектрах металла.

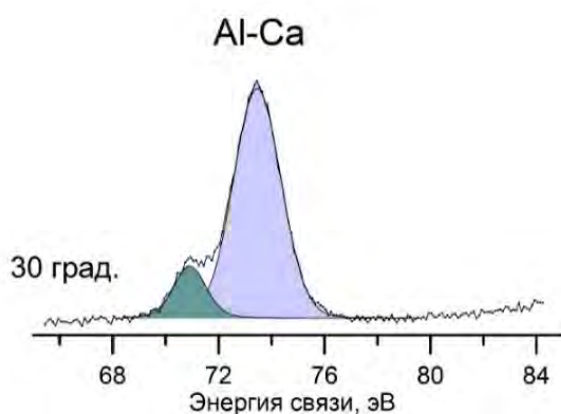


Рис. 1. РФЭС-спектр Al2p-алюминия при 30° относительно поверхности.

Для детального РФЭС-анализа, на основе полученного обзорного спектра порошка Al-Ca, выбраны уровни Al2p, Ca2p, O1s и C1s. В спектре Al2p (рисунок 1) присутствует интенсивная полоса в области 73.5 эВ, которую можно связать с атомами алюминия в степени окисления Al<sup>3+</sup> и относительно слабый максимум при 71.1 эВ, относящийся к алюминию-металлу.

Если предположить, что на поверхности порошка сплава Al-Ca присутствует избыточное содержание кальция, то в этом случае фиксируется полноценная интерметаллическая фаза, в которой содержание кальция достаточно высоко. Возможно кальций может быть сосредоточен в пассивирующей оксидной пленке и его процентное содержание в металлической фазе невелико.

На рисунке 2 показан спектр Ca2p-кальция для порошка Al-Ca. Энергия связи уровня Ca2p<sub>5/2</sub> составляет 346.75 эВ. Для оксида CaO эта величина равна 346.3 эВ. То есть имеется небольшой химический сдвиг в сторону больших энергии связи. Можно допустить существование сложного оксида кальция с алюминием, а не сумму двух оксидов. Другой вариант - связать кальций с карбонатом CaCO<sub>3</sub> на поверхности частиц.

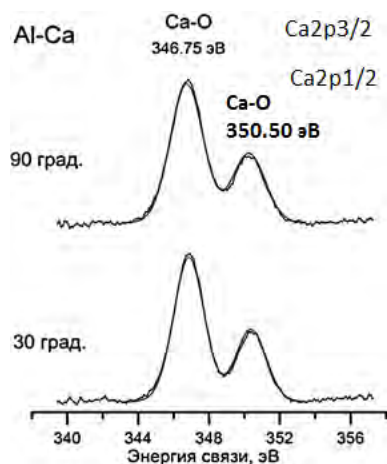


Рис. 2. РФЭ-спектры  $Ca2p$ -кальция в порошке Al-Ca при  $90^\circ$  и  $30^\circ$ .

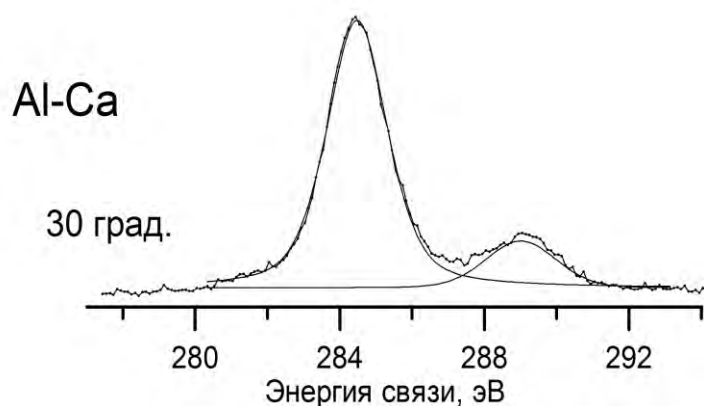


Рис. 3. РФЭ-спектр  $C1s$ -углерода в порошке Al-Ca для анализа под углом  $30^\circ$ .

О возможности присутствия карбонатов на поверхности частиц свидетельствуют спектры  $C1s$ -углерода (рисунок 3). Здесь полоса при 284.5 эВ относится к гидроуглеродным загрязнениям на поверхности частиц порошка. Вторая полоса в области 289 эВ может быть связана с комплексами ( $-CO_3^{2-}$ ) в карбонате кальция. Если абстрагировать от кислорода и углерода, взять в расчет только алюминий и кальций, то, согласно анализу фотоэлектронных спектров и разложения их на составляющие, содержание Ca на поверхности составляет  $\sim 34\%$  от алюминия. То есть, состав поверхности принципиально отличается от объема в сторону увеличения содержания легирующего элемента.

В случае сплава алюминия с барием, для детального РФЭС-анализа выбраны уровни  $Al2p$ ,  $Ba3d$ ,  $O1s$  и  $C1s$ . В спектре  $Al2p$  (рисунок 4) присутствует интенсивная полоса в области 73.5 эВ, которую можно связать с атомами алюминия в степени окисления  $Al^{3+}$  и относительно слабый максимум при 71.1 эВ, относящийся к алюминию-металлу. Согласно литературным данным положение данных линий для оксида  $Al_2O_3$  и металлического Al несколько иные: 74.7 эВ и 72.65 эВ, соответственно. Как и в случае с кальцием, возможно, мы имеем дело не с металлическим алюминием, легированным небольшим количеством допанта, а с полноценной фазой, в которой содержание бария достаточно высоко. Вероятно, таким соединением может быть  $Al_4Ba$ .

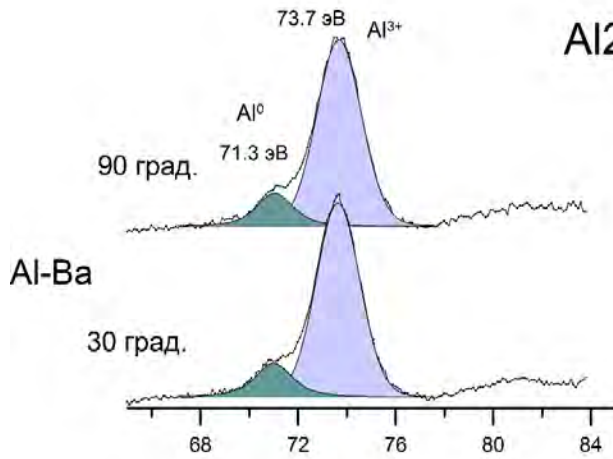


Рис. 4. РФЭ-спектр  $Al_{2p}$ -алюминия, снятые при углах анализа  $30^\circ$  и  $90^\circ$ .

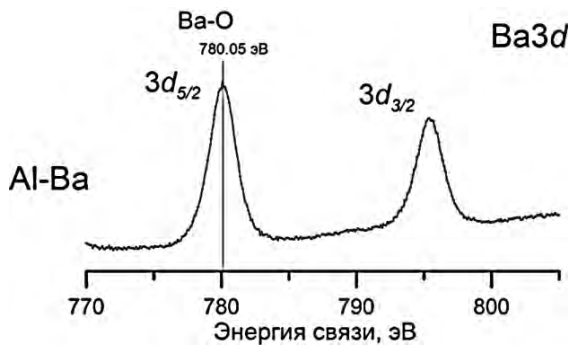


Рис. 5. РФЭ-спектры  $Ba_{3d}$ -бария порошка Al-Ba.

На рисунке 5 показан спектр  $Ba_{3d}$  для порошка Al-Ba. Энергия связи уровня  $Ba_{3d_{5/2}}$  составляет 780.05 эВ. Для оксида BaO - 779.65 эВ. Следовательно, атомы бария находятся в высшей степени окисления. В отличие от алюминия, имеется химический сдвиг в сторону больших энергии связи. Это согласуется с предположением, что на поверхности присутствует сложный оксид алюминия и бария, а не сумма оксидов двух металлов.

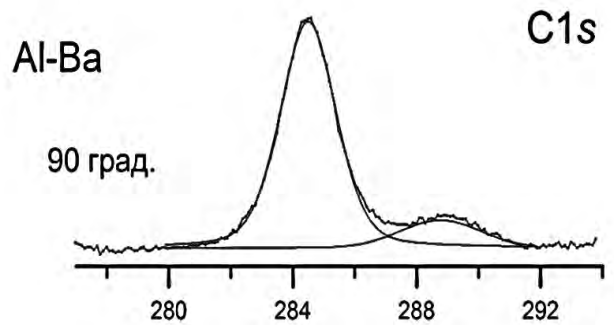


Рис. 6. РФЭ-спектры  $C_{1s}$ -углерода порошка Al-Ba.

О возможности присутствия карбонатов на поверхности частиц свидетельствуют спектры  $C_{1s}$ -углерода на рисунке 6. Здесь полоса при 284.5 эВ относится к гидроуглеродным загрязнениям на поверхности частиц порошка. Вторая полоса в области 289 эВ может быть связана с комплексами ( $-CO_3^{2-}$ ) в карбонатах бария.

Таким образом, если абстрагироваться от кислорода и углерода, взять в расчет только алюминий и барий, то по данным анализа фотоэлектронных спектров и разложения их на составляющие содержание Ba на поверхности составляет 13% от алюминия, что значительно превышает его концентрацию в объеме (0.26 ат.%).

На рисунке 7 представлены кривые ТГ (термогравиметрия) и ДСК (дифференциально-сканирующая калориметрия) порошка сплава алюминия с кальцием и чистого алюминия. На начальном этапе взаимодействия (820-970 К) порошка чистого алюминия наблюдается экзотермический эффект (рисунок 7, а), который связан с нарушением защитных свойств барьерного слоя на поверхности частиц за счет перехода аморфного оксида алюминия в кристаллическую  $\gamma$ -форму и эндотермический эффект плавления навески. В случае порошка сплава

наблюдается два эндотермических эффекта, один из которых также отвечает плавлению металлического ядра частиц. Исходя из результатов анализа поверхности частиц сплава, первый минимум на кривой ДСК, вероятно, связан с большим количеством карбоната кальция, образующегося в условиях хранения порошка и разлагающегося при нагреве. Известно, что карбонат кальция разлагается при температуре около 1173 К. Можно допустить, что карбонат кальция на поверхности частиц и границах раздела фаз, образующих эвтектику в системе Al-Ca, находится в аморфном либо в наноразмерном состоянии. В этом случае температуры плавления, разложения и другие фундаментальные константы веществ могут снижаться на сотни градусов.

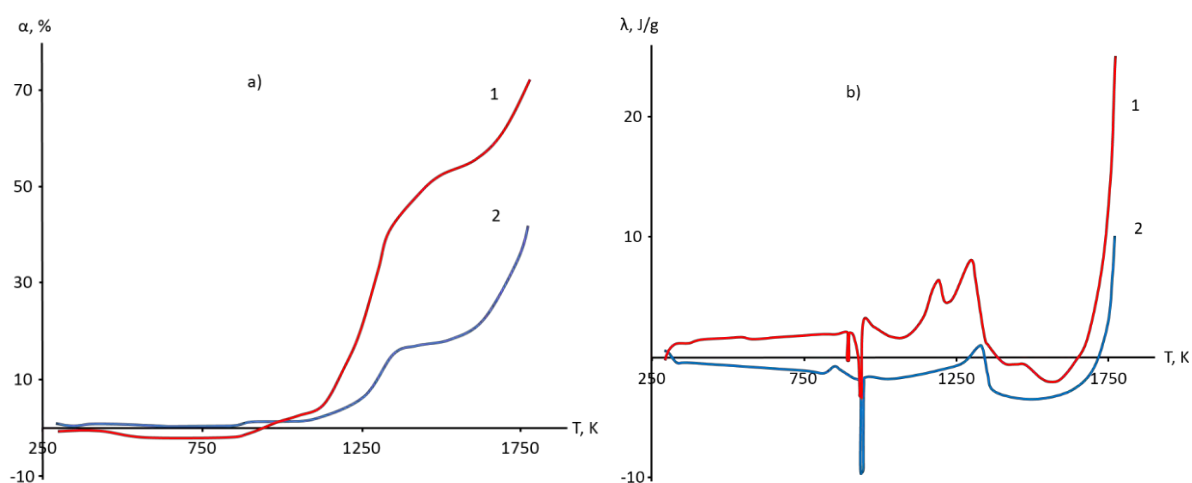


Рис. 7. Кривые ТГ (а) и ДСК (б). 1) сплав алюминия с кальцием, 2) чистый алюминий (скорость нагрева 10 К/мин.).

Необходимо учесть и дополнительную теплоту, выделяющуюся при окислении металлической матрицы, которая приводит к локальным разогревам поверхности частиц и может инициировать процесс разложения карбоната.

Выше температуры плавления на кривой ДСК (рисунок 7, б) алюминиевого порошка наблюдается единственный максимум при температуре около 1333 К, а на термограмме порошка сплава присутствует два максимума. Первый пик отмечен около 1193 К, а второй наблюдается около 1303 К. Учитывая высокую поверхностную активность Са по отношению к Al, можно допустить с большой вероятностью, что первый пик связан с активирующей ролью кальция, оставшегося в металлическом ядре частиц при переходе в жидкое состояние. По мере расходования кальция, концентрирующегося на поверхности за счет высокой скорости диффузии в жидком состоянии, процесс тепловыделения замедляется. При дальнейшем нагреве он вновь ускоряется, как и в случае порошка чистого алюминия. Анализ удельной теплоты, выделяющейся в температурном интервале 1213-1353 К, свидетельствует о том, что для порошка алюминия она составляет

1841 J/g, а для сплава она выше и составляет 2104.6 J/g. Активирующая роль Ca подтверждается конечным окислением металлического Al (степень превращения) в сплаве, по сравнению с исходным состоянием, при нагреве до 1573 К. Степень превращения для сплава Al-Ca составляет 73%. Для алюминиевого порошка - 44%.

Об увеличении активности окисления порошка сплава свидетельствуют и данные электронной микроскопии (рисунок 8). Видно, что при температуре 1273 К продукты взаимодействия сплава потеряли сферическую форму и представляют собой агломераты сросшихся продуктов окисления, средний размер которых может составлять несколько десятков мкм (рисунок 8, б). Внутри этих агломератов заключен не окислившийся металл, поскольку степень превращения не достигает 100%.

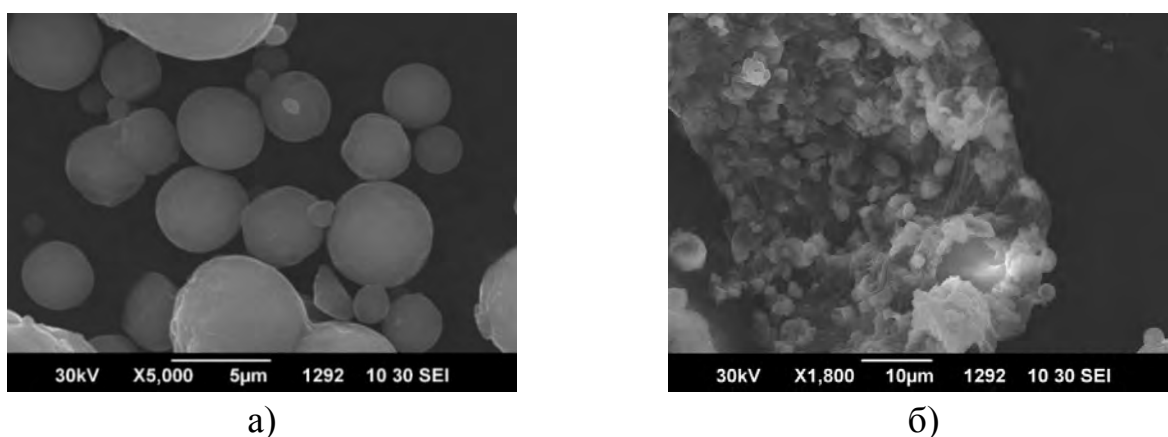


Рис. 8. Морфология частиц порошка Al-Ca: а) – исходный; б) – окисленный при нагреве до 1273 К.

Термогравиметрическое исследование сплава алюминия с барием показало, что наблюдается некоторая похожесть закономерностей, установленных на сплаве алюминия с кальцием (рисунок 9).

Сравнение термограмм свидетельствует о том, что до температуры плавления порошки чистого алюминия окисляются энергичнее сплава. Это связано со снятием диффузионных ограничений в процессе перехода аморфного оксида алюминия в кристаллическую  $\gamma$ -форму  $Al_2O_3$ , что обуславливает экзотермический эффект с удельным тепловыделением 332 и 237 J/g (рисунок 9, кривые 2 и 3, соответственно). Далее следует 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 J/g.

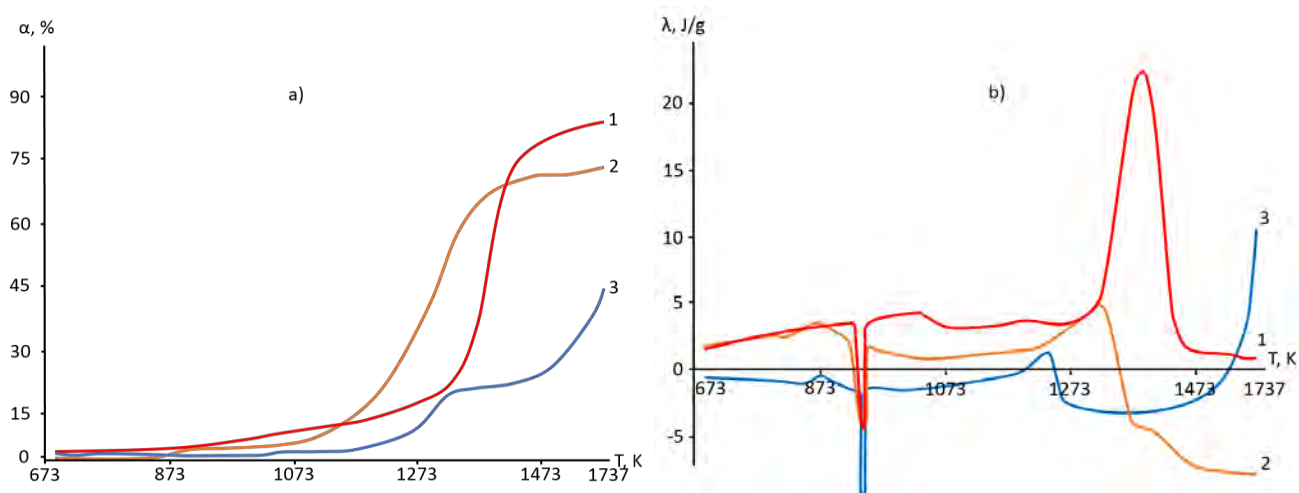


Рис. 9. Кривые ТГ (а) и ДСК (б): 1) - сплав Al-Ba ( $S_{уд} = 0.47 \text{ м}^2/\text{г}$ ); 2) - Al ( $S_{уд} = 0.81 \text{ м}^2/\text{г}$ ); 3) - Al ( $S_{уд} = 0.4 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Затем следует второй участок ускорения окисления, фиксируемый на кривой ТГ изменением наклона и появлением нового экзотермического участка, переходящего в большой экзотермический пик, с максимумом тепловыделения при 1383 К. При этом удельное тепловыделение составляет 9026 J/g.

Суммарное выделение тепла за период нагрева образцов до максимальной температуры (1846 К) для сплава в 8.4 раза выше, чем для порошка алюминия с  $S_{уд} = 0.4 \text{ м}^2/\text{г}$  и в 2.2 раза выше, чем порошка с  $S_{уд} = 0.81 \text{ м}^2/\text{г}$ . Максимальная степень превращения при нагреве порошка Al с удельной поверхностью  $0.4 \text{ м}^2/\text{г}$  составляет 44%, для порошка Al с удельной поверхностью  $0.81 \text{ м}^2/\text{г}$  – 70%, а для сплава Al с Ba - 85%.

Рост активности окисления при температурах выше плавления алюминия вызван увеличением концентрации активного Ba на поверхности частиц. Учитывая, что в состав соединения  $\text{Al}_4\text{Ba}$  входит 20 ат.% Ba и его концентрация в поверхности составляет 13 ат.%, можно допустить, что после плавления поверхность частиц на 65% покрыта этим соединением. Это, по аналогии со сплавами Al-РЗМ (редкоземельные металлы), приводит к росту скорости окисления, о чем свидетельствуют экзотермические эффекты на кривой ДСК и изломы на кривой ТГ. Образующаяся при этом на поверхности частиц пленка продуктов взаимодействия становится разнородной по составу. Оксиды алюминия и бария имеют различную кристаллическую структуру, что снижает защитные свойства барьерного слоя в момент их образования и возможного взаимодействия между собой.

Это подтверждают данные электронной микроскопии продуктов окисления порошка сплава алюминия с барием (рисунок 10). Видно, что при температуре 1273 К продукты взаимодействия сплава после окисления имеют осколочную форму полых оболочек оксидов и более мелкие сферические оболочки, группирующиеся

вокруг укрупнившихся при слиянии после плавления исходных металлических частиц.

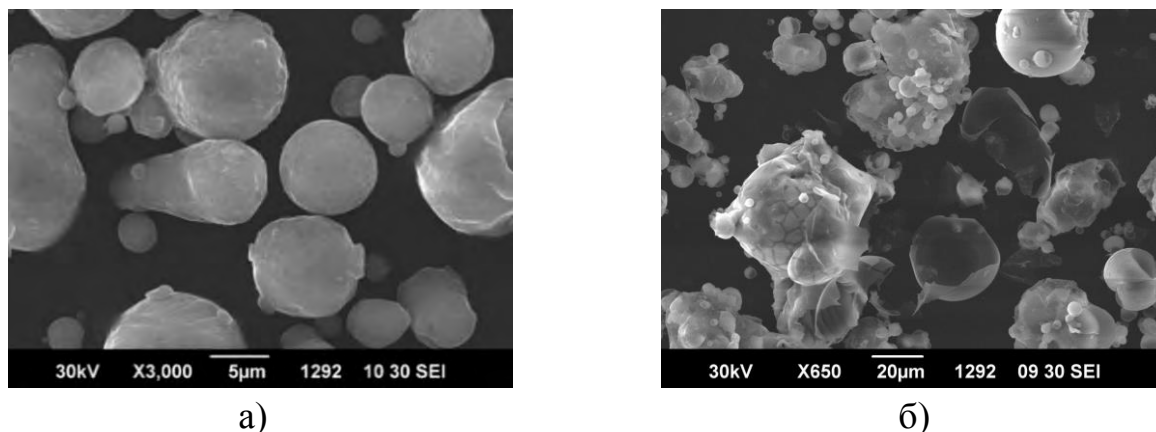
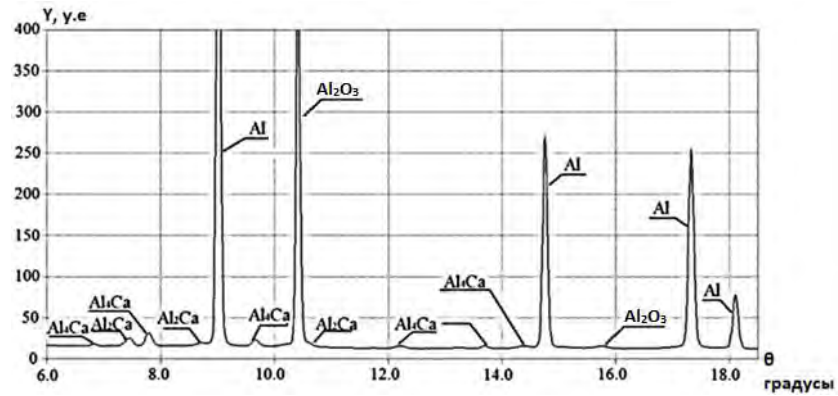


Рис. 10. Морфология частиц порошка Al-Ba: а) – исходный; б) – окисленный при нагреве до 1273 К.

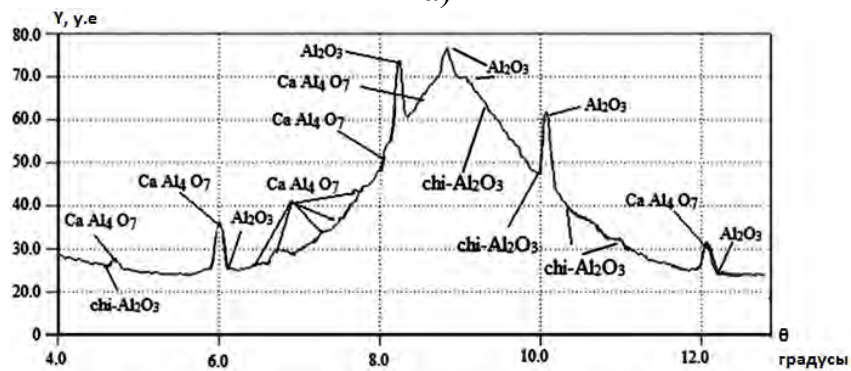
**Четвертая глава** посвящена дифракционным исследованиям особенностей фазообразования в ходе окисления порошков алюминия, легированных кальцием и барием.

По результатам дифракционных исследований сплава Al-Ca (рисунок 11, а) можно утверждать, что исходный образец состоит из Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>Ca и Al<sub>2</sub>Ca.

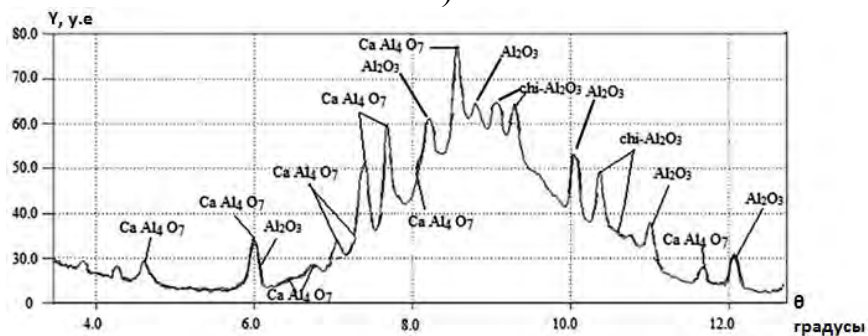
Такая картина сохраняется до температуры плавления, происходит только смещение пиков, что связано с увеличением параметров решетки вследствие теплового расширения. После плавления появляются пики от фаз Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и X-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 11, б). С ростом температуры значительно увеличивается количество и интенсивность линий оксида алюминия и гроссита – CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (рисунок 11, в).



а)



б)

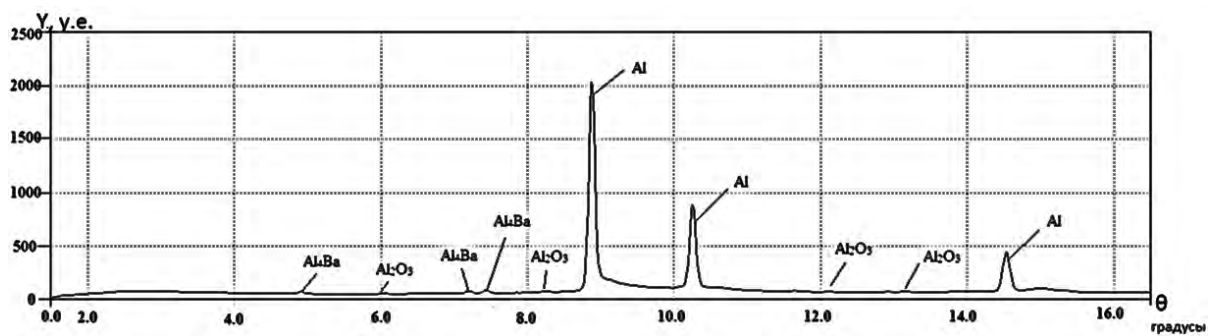


в)

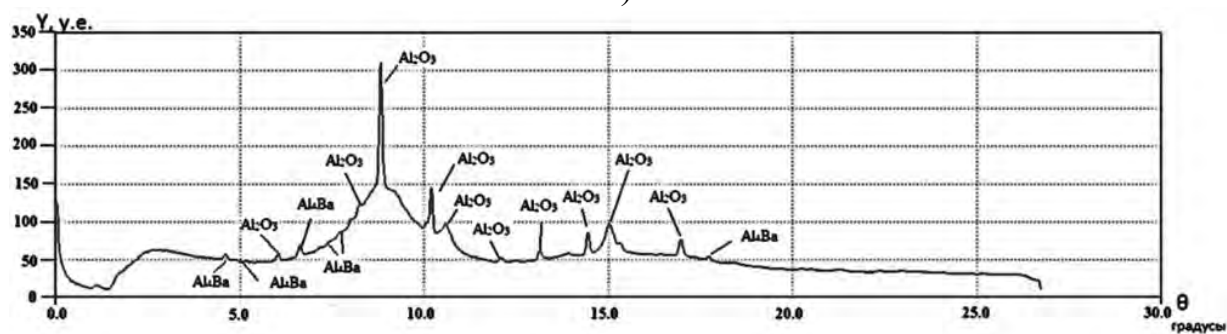
Рис. 11. Дифрактограммы сплава Al-Ca при: а) – 773 К; б) – 1023 К; в) - 1273 К.

В случае окисления порошка сплава Al-Ca дифракционное исследование (рисунок 12, а) показало, что исходный фазовый состав порошка ( $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_4\text{Ca}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) сохраняется вплоть до температуры плавления эвтектики, при которой на дифрактограмме появляется широкий максимум рассеяния от жидкой фазы (рисунок 12, б).

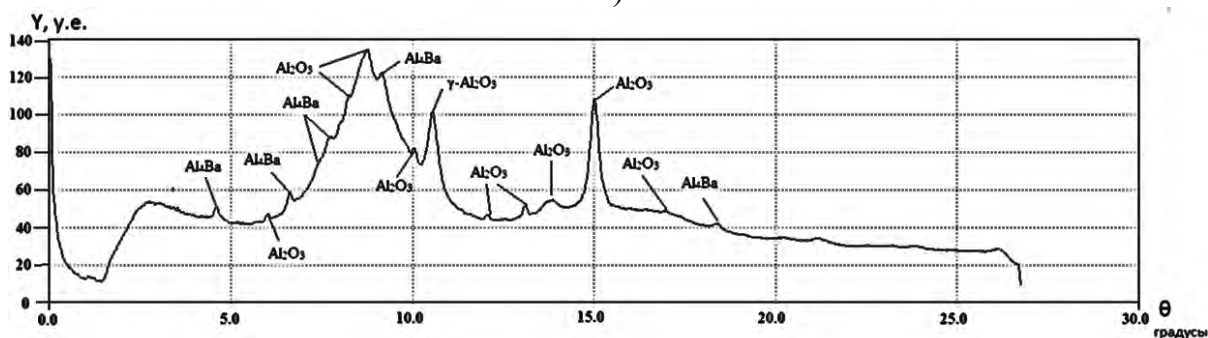




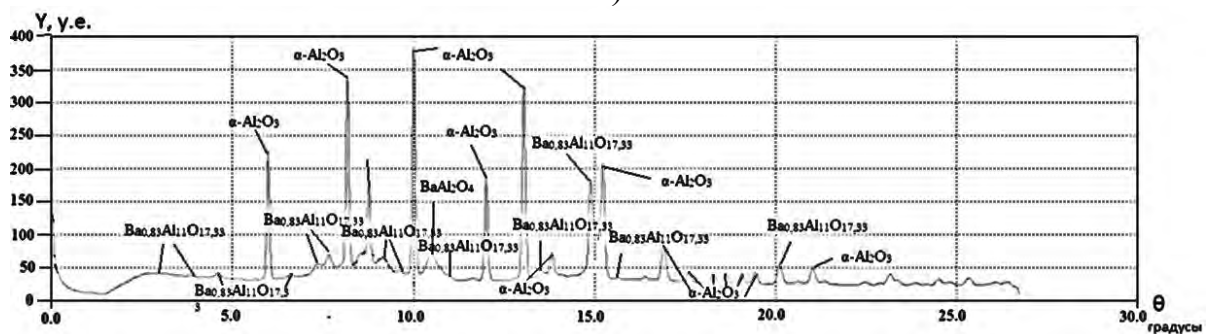
а)



б)



в)



г)

Рис. 12. Дифрактограммы порошка Al-Ba при: а) - 773 К; б) - 923 К; в) - 1023 К; г) - 1273 К.

При последующем росте температуры наблюдается рост интенсивностей максимумов, отвечающих интерметаллиду  $Al_4Ba$  (рисунок 12, в), который при дальнейшем нагреве окисляется, с образованием двойных оксидов  $BaAl_2O_4$  и  $Ba_{0.83}Al_{11}O_{17.33}$  (рисунок 12, г).

На основе анализа полученных результатов представлены кривые ТГ с

указанием фазового состава и температурных интервалов существования фаз, образующихся в процессе окисления. В качестве примера на рисунке 13 приведена кривая, соответствующая поведению образца сплава алюминия с Са.

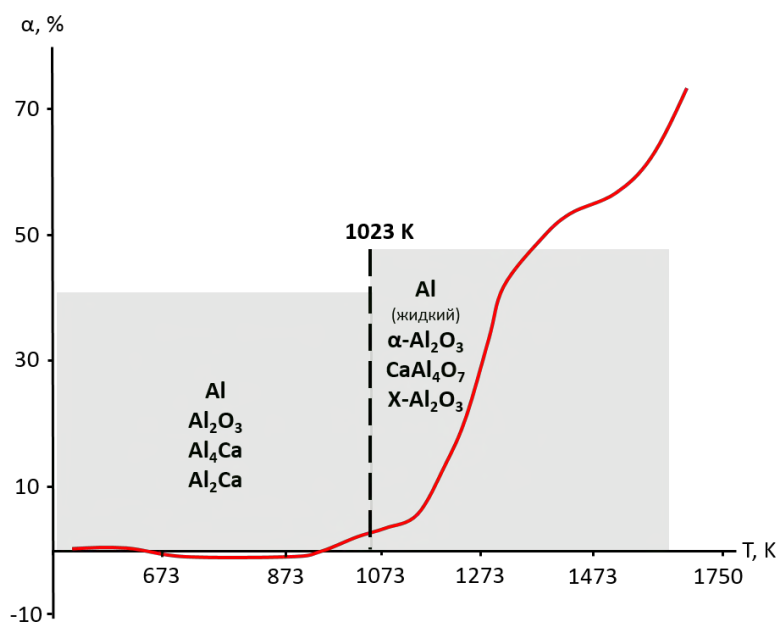


Рис. 13. Кривая ТТ сплава Al + 0.88 ат.% Са.

Из рисунка 13 следует, что области активного окисления соответствуют интервалам динамических перестроек структуры оксидов, образующихся в процессе окисления. В обеих системах максимальная скорость окисления соответствует температурам плавления интерметаллидов, находящихся в структуре порошка. Постоянная смена фазового состава, сопровождающаяся изменением структуры, повышением подвижности частиц и их реакционной способности, приводит к ускорению процесса взаимодействия порошков с кислородом воздуха за счет качественного изменения механизма диффузии и увеличения возможности доступа кислорода к металлической поверхности через дефекты структуры и трещины, появляющиеся в следствии напряжений, возникающих при росте новых фаз.

В пятой главе представлены результаты исследования окисления порошков алюминия, модифицированных ванадийсодержащими гидрогелями. Для изучения термокинетических закономерностей процесса окисления модифицированного порошка алюминия и выявления факторов и механизмов влияния оксида ванадия (V) на кинетику окисления был поставлен эксперимент, где использован порошок алюминия марки АСД-4 с удельной поверхностью  $0.4 \pm 0.04$  м<sup>2</sup>/г и содержанием активного металла  $98.7 \pm 0.5\%$ . На основе анализа имеющихся способов получения ванадиевых гидрогелей был выбран метод синтеза V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O путем термогидролиза V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при выливании его расплава в интенсивно перемешиваемую дистиллированную воду. При этом необходимо нагревание исходного оксида до

1073 К, то есть более чем на 150 К выше его точки плавления. В этом случае формирование гидрогеля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  происходит мгновенно при контактировании расплава с холодной водой. При этом практически весь ванадий в составе геля находится в состоянии окисления 5+. Кроме того, синтезированные по данной методике гидрогели не содержат инородных примесей типа  $HOR$  и  $H_2O_2$ , что является несомненным ее преимуществом. Это обстоятельство явилось основным мотивом выбора метода термогидролиза пентоксида ванадия для получения гидрогелей  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .

Таким способом были получены гели следующих номинальных составов:  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ,  $Li_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ,  $Na_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ,  $Na_2MoV_{11}O_{31} \cdot nH_2O$  и  $6V_2O_5 \cdot V_2O_3 \cdot nH_2O$  с концентрацией ванадия 5.85, 5.39, 7.22, 6.26 и 8.83 г/л, соответственно. Содержание ванадия в гелях регулировали путем их упаривания вплоть до пастообразного и даже твердого состояния (до образования ксерогелей с минимальным содержанием воды).

Согласно данным элементного анализа, содержание ванадия в образце, полученном пропиткой порошка алюминия ванадийсодержащими гелями с концентрацией ванадия 10 г/л, составляет  $0.78 \pm 0.8$  мас.%. На его дифрактограммах присутствуют линии, принадлежащие исключительно металлическому Al, что согласуется с рентгеноаморфным состоянием ксерогеля, образующегося вследствие частичной дегидратации гидрогеля на стадии просушивания. Аналогичный результат получен для порошка, пропитанного пастообразными гелями номинального состава  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  (7.97 мас.% V),  $Na_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$  (8.3 мас.% V) и  $6V_2O_5 \cdot V_2O_3 \cdot nH_2O$  (7.99 мас.% V). Вместе с тем, в ИК спектрах этих образцов наблюдаются полосы поглощения, свидетельствующие о присутствии в них соединений ванадия. Так, в ИК спектре порошка алюминия, пропитанного пастообразными гелями  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  и  $Na_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$  и просушенного при 333 К, наблюдаются полосы при 1010-1005, 770-750, 510-505  $см^{-1}$ , отвечающие частотам колебаний связей V-O в структуре индивидуальных фаз (ксерогелей) того же состава. В ИК спектре порошка, пропитанного пастообразным гелем  $6V_2O_5 \cdot V_2O_3 \cdot nH_2O$ , кроме указанных полос имеются полосы при 1477 и 1197  $см^{-1}$ , характерные для частот колебаний связей В-О в боратах.

Таким образом, данные ИК спектроскопии и элементного анализа указывают на то, что образцы, полученные в результате пропитки порошка алюминия ванадийсодержащими гелями и просушивания при 333 К на воздухе, представляют собой систему, в которой ксерогель фиксируется на дефектной поверхности оксидного слоя.

Исследование образцов активированного порошка алюминия с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что пропитка гелем не

приводит к изменению формы частиц металла, которая остается сферической даже после многократной пропитки (рисунок 14).

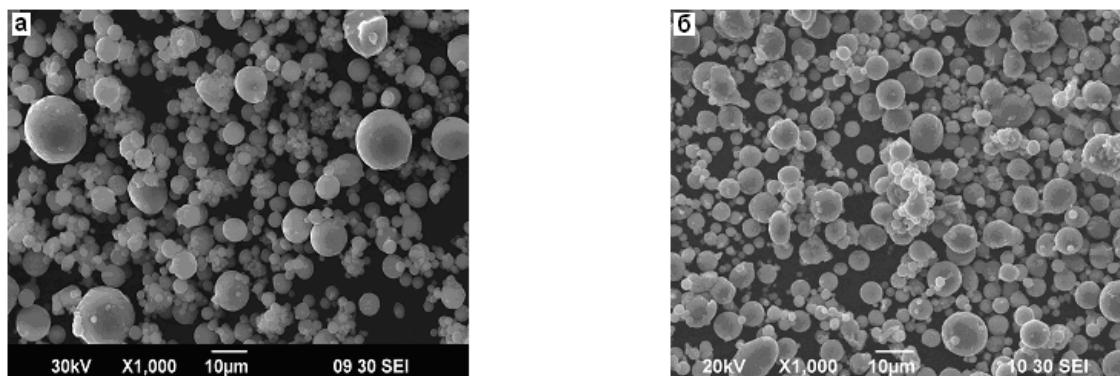


Рис. 14. Морфология частиц АСД-4: а) - исходный; б) - модифицированы  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  (10 г/л), просушенный при 323 К.

По данным термогравиметрического анализа, пропитка поверхности АСД-4 всеми синтезированными гелями приводит к резкому изменению параметров окисления и смещению процесса в низкотемпературную область. Наибольшее влияние на полноту и скорость взаимодействия алюминия с кислородом воздуха оказывает гель состава  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  (рисунок 15). Окислению исходного порошка АСД-4 соответствует пик экзотермического эффекта при температуре 1318 К, а максимальная степень превращения при 1523 К составляет 44%. Кривая ДСК образца с концентрацией ванадия 0.78 мас.% имеет экзотермический эффект с максимумом при 1070 К, а степень окисления металла при 1273 К близка к 90%, в то время как исходный порошок при данной температуре окислился приблизительно на 20% (рисунок 15).

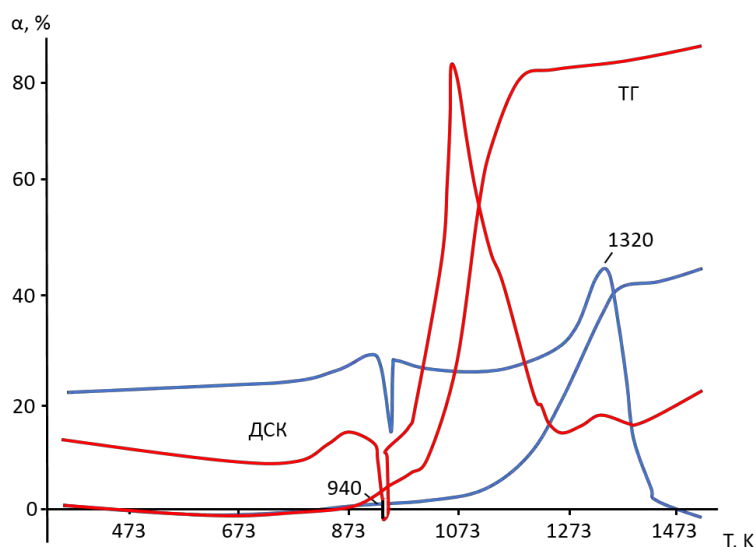


Рис. 15. Кривые ТГ и ДСК АСД-4, модифицированного  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  (красная линия); исходного алюминия (синяя линия).

Следует отметить, что наблюдается большое влияние повышения доли активатора на поверхности образцов. Например, доведение концентрации ванадия до 8.3 мас.% при активировании порошка алюминия гелем состава  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  приводит к резкому изменению параметров окисления и смещению процесса в низкотемпературную область, который завершается при температуре около 1273 К (рисунок 16).

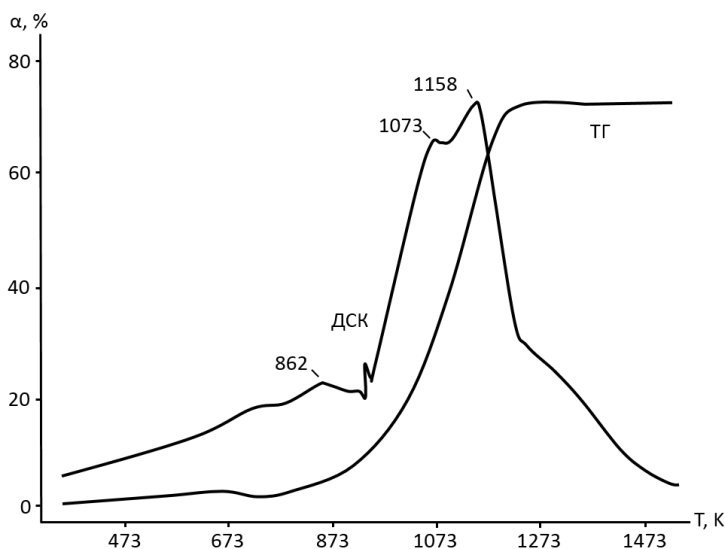
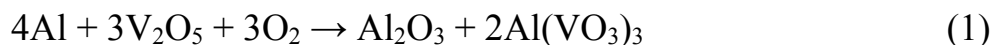


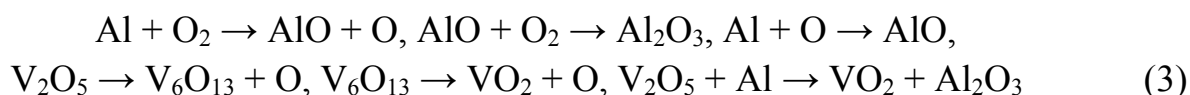
Рис. 16. Кривые ТГ и ДСК АСД-4, модифицированного  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

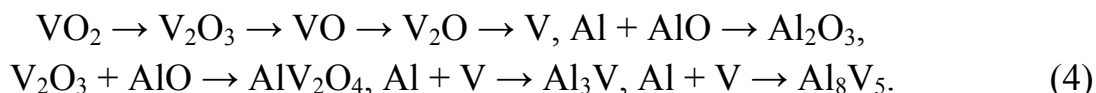
Анализируя данные термогравиметрического анализа, можно сделать общий вывод, что пропитка ванадийсодержащими гелями микроразмерного порошка марки АСД-4 (алюминий сферический дисперсный) оказывает благоприятное влияние на процесс его окисления при нагревании в воздушной атмосфере.

Учитывая, что поверхностное натяжение  $\text{V}_2\text{O}_5$  при температуре 970 К составляет  $94 \text{ кДж/м}^2$ , а  $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  при температуре плавления  $690 \text{ кДж/м}^2$ , расплав  $\text{V}_2\text{O}_5$  при контакте с частицами алюминия за счет капиллярных сил способен проникать непосредственно к разделу фаз металл-оксид, где возможны следующие реакции, обеспечивающие непрерывность его участия в окислительном процессе:



На основании литературных и полученных данных процесс горения порошка алюминия в контакте с пентоксидом ванадия можно представить, как двуволновой:





Как видно, каждая волна горения является сложным многостадийным процессом, включающим образование большого числа соединений, в том числе интерметаллидов  $\text{Al}_3\text{V}$  и  $\text{Al}_8\text{V}_5$ . Надо полагать, что введение в систему  $\text{Al-V}_2\text{O}_5$  оксидов щелочных металлов, молибдена и бора должно существенно усложнить процесс и представление о механизме влияния ванадийсодержащих активирующих добавок на процесс горения алюминия. Однако фундаментом этого механизма во всех случаях, на наш взгляд, 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 (5) является основой известного термитного процесса с использованием пентоксида ванадия в качестве оксиданта. Низкотемпературная активация, вызванная добавками ванадийсодержащих гелей, вероятно, связана с разрушением покрывающей зерна металла оксидной пленки, например, согласно реакции:



Результаты дифракционных исследований с использованием синхротронного излучения при нагревании образца модифицированного порошка АСД-4 до 923 К показали, что на начальной стадии окислительного процесса фазовый состав представлен в виде  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (рисунок 17, а). Выше этой температуры, то есть после перехода алюминия и модификатора  $\text{V}_2\text{O}_5$  в жидкое состояние (рисунок 17, б), на дифракционных спектрах появляется линии  $\text{AlVO}_4$  при одновременном исчезновении линий, соответствующих всем кристаллическим формам оксидов металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Дальнейший рост температуры приводит к появлению на дифрактограмме интенсивных максимумов от оксида алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и рефлексов, обусловленных образованием интерметаллидов составов  $\text{Al}_3\text{V}$  и  $\text{Al}_8\text{V}_5$  (рисунок 17, в). На дифрактограммах образцов, снятых при максимально возможной температуре в условиях эксперимента 1373 К, интенсивность линий, принадлежащих металлическим фазам, заметно снижается и исчезает галло от жидкой фазы (рисунок 17, г).

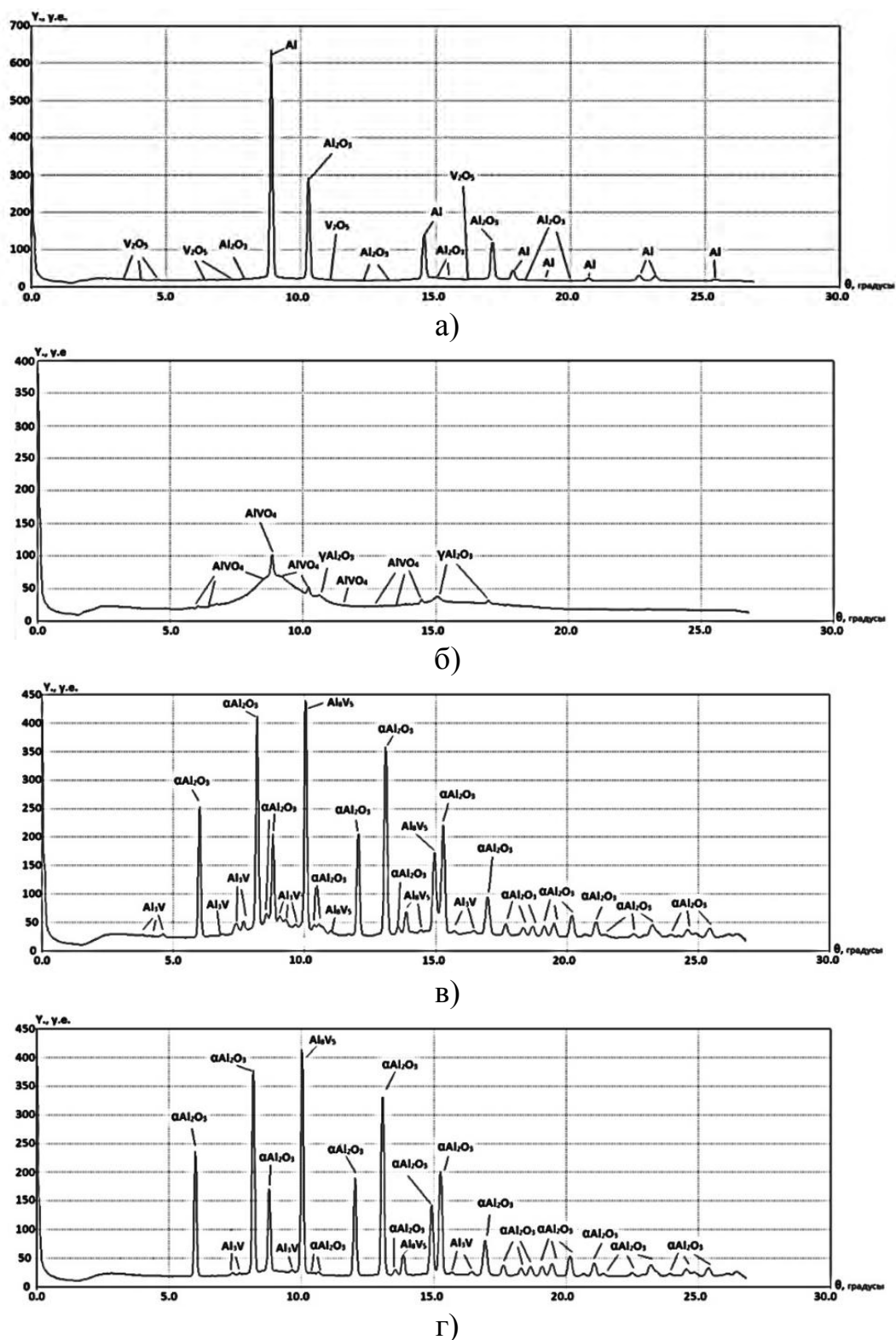


Рис. 17. Дифрактограммы АСД-4, модифицированного  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при температуре: а) - 773 К; б) - 923 К; в) - 1173 К; г) - 1373 К.

Полученные результаты подтвердили высказанные ранее предположения о низкотемпературной активации взаимодействия модифицированного алюминия за счет реакции (9). Схема механизма окисления приведена на рисунке 18, из которого следует, что низкотемпературное разрушение оксидной оболочки (уравнение 9) и

многообразие процессов фазообразования, протекающих в процессе последующего нагрева модифицированного порошка алюминия, приводит к обеспечению эффективности доставки окислителя (кислорода) к металлической поверхности.

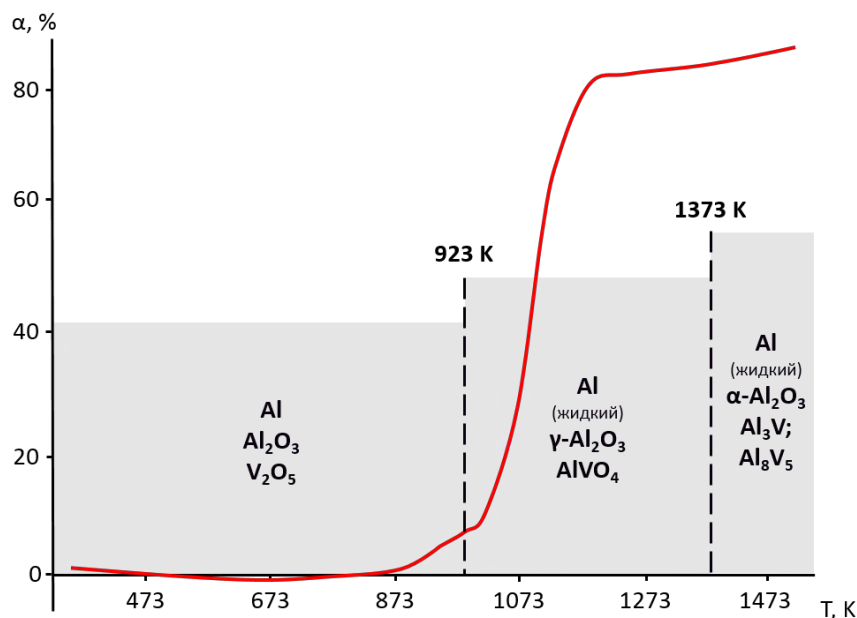


Рис. 18. ТГ АСД-4, модифицированного  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .

В **приложении** приведена информация о полученном Патенте «Способ активации порошка алюминия» и «Акте» о внедрении научных результатов, согласно которому модифицированные порошки оказали положительное влияние на эффективность использованных топливных смесей.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые методом РФЭС проведено исследование поверхности частиц порошков сплавов на основе алюминия, легированного кальцием и барием. Установлена значительная сегрегация Ca и Ba в поверхностных слоях частиц. При объемном содержании в сплавах 0.88 ат.% кальция и 0.26 ат.% бария концентрация на поверхности составляет 34 ат.% и 13 ат.% соответственно.
2. Впервые методом рентгеновского фазового анализа с использованием источника синхротронного излучения получены экспериментальные результаты о процессах фазообразования непосредственно в ходе окисления на воздухе порошков на основе алюминия, легированного кальцием и барием, при скорости нагрева 10 К/мин. до 1273 К.
3. Установлены области существования металлических и оксидных фаз, участвующих в формировании структуры металлического ядра частиц и барьерного слоя продуктов окисления на их поверхности.



4. Показано, что повышенная концентрация на поверхности частиц поверхностно-активных Са и Ва, присутствующих в виде интерметаллических соединений богатых алюминием, приводит к ускорению процесса окисления.
5. Установлено, что в основе механизма ускоренного окисления порошков исследованных сплавов лежат структурные и фазовые перестройки в металлическом ядре частиц и продуктах окисления на их поверхности.
6. Разработан метод модификации частиц порошков алюминия путем формирования на их поверхности наноструктурированного покрытия, содержащего пентоксид ванадия. Установлено, что смещение активных этапов взаимодействия в низкотемпературную область и ускорение окисления модифицированного алюминия происходит за счет разрушения барьерного слоя оксида алюминия в момент плавления  $V_2O_5$  и образования  $AlVO_4$ .
7. Разработанные составы порошков по полноте и скорости окисления превосходят штатные микроразмерные (типа АСД), а алюминий, модифицированный  $V_2O_5$ , превосходит порошок Alex, полученный методом взрыва алюминиевой проволоки, с размером частиц менее 1 мкм.
8. Сравнения реакционной активности порошков АСД-4 и модифицированных Са и Ва, полученные в воздушной среде и при использовании в реальных составах СТРТ, подтвердили адекватность результатов оценки эффективности порошков методами термического анализа при выборе перспективных металлических горючих.
9. Модификация поверхности алюминия за счет использования металлических (Са, Ва) и оксидных ( $V_2O_5$ ) ПАВ способствует значительному повышению эффективности окисления порошков типа АСД.

### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Поверхностная сегрегация Са и ее влияние на кинетику окисления порошков сплавов на основе алюминия / В.Г. Шевченко, М.В. Кузнецов, С.А. Бибанаева, А.В. Конюкова, И.А. Чупова, И.Н. Латош, В.А. Кочедыков, Д.А. Еселевич // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2012. - Т. 48, № 6. – С. 631-635.
2. Поверхностная активность Ва и ее влияние на реакционную способность порошка на основе алюминия / В.Г. Шевченко, М.В. Кузнецов, А.В. Конюкова, И.А. Чупова, И.Н. Латош, С.А. Бибанаева, Д.А. Еселевич // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2013. – Т. 49, № 6. – С. 649-653.
3. Влияние кальция на кинетику окисления и фазовый состав продуктов взаимодействия порошков на основе алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич,

- А.И. Анчаров, Б.П. Толочко // Физика горения и взрыва. - 2014. – Т. 50, № 5. – С. 39-42.
4. Влияние ванадийсодержащих активирующих добавок на окисление порошков алюминия / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, А.В. Конюкова, Д.А. Еселевич // Химическая физика. - 2014. – Т. 33, № 10. - С. 1-8.
  5. Влияние бария на кинетику окисления порошка сплава на основе алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.И. Анчаров, Б.П. Толочко // Физика горения и взрыва. - 2014. – Т. 50, № 6. – С. 28-33.
  6. Шевченко, В.Г. Влияние поверхностной сегрегации Са и Ва на реакционную активность алюминия / В.Г. Шевченко, С.А. Бибанаева, Д.А. Еселевич // ВК «Физикохимия ультрадисперсных систем» (02-03 февраля 2012 г., г. Москва). Сборник трудов. – Москва: изд-во НИЯУ МИФИ, 2012. - С. 129.
  7. Влияние дисперсности алюминиевых порошков на особенности формирования барьерного слоя продуктов взаимодействия на поверхности алюминиевых частиц / В.Г. Шевченко, С.А. Бибанаева, Д.А. Еселевич, В.А. Кочедыков // ВК «Химия твердого тела и функциональные материалы» (06-10 февраля 2012 г., г. Екатеринбург). Тезисы докладов. – Екатеринбург: изд-во ИХТТ УрО РАН, 2012. - С. 210.
  8. Влияние Са и Ва на реакционную активность порошков на основе Al / В.Г. Шевченко, В.И. Сарабьев, Г.Я. Павловец, С.А. Бибанаева, Д.А. Еселевич // ВМК «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (28 мая – 01 июня 2012 г., г. Москва). Тезисы докладов. – Москва: изд-во ИМЕТ РАН, 2012. - С. 81.
  9. In-situ study of structural changes during oxidation of Al-Ba alloy powder / V. Shevchenko, D. Eselevich, B. Tolochko, A. Ancharov // 4<sup>th</sup> Russian-German Travelling Seminar Physics and Chemistry of Nanomaterials (PCnano) and Synchrotron Radiation TS 2012 (03-15 September 2012, Germany-France). Abstract book. - 2012. - P. 8.
  10. Шевченко, В.Г. Реакционная активность ультра-и наноразмерных порошков алюминия и его сплавов с редкоземельными элементами / В.Г. Шевченко, Г.Я. Павловец, Д.А. Еселевич // МНК «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» и Международная школа молодых ученых и специалистов «Плазменные технологии в исследовании и получении новых материалов» (16-18 октября 2012 г., г. Казань). Сборник трудов. – Казань: изд-во ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2012. - С. 324.
  11. Активация горения порошков алюминия ванадийсодержащими неорганическими полимерами / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова,

- В.Н. Красильников // V ВНК «Физикохимия процессов переработки полимеров» (16-19 сентября 2013 г. Г. Иваново). Тезисы докладов. – Иваново: изд-во Иваново, 2013. - С. 45.
12. Активация дисперсного Al за счет модифицирования барьерного слоя на поверхности частиц / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, А.В. Конюкова, Д.А. Еселевич // V Всероссийская конференция по нанометариалам «НАНО 2013» (23-27 сентября 2013 г., г. Звенигород). Сборник материалов. – Москва: изд-во ИМЕТ РАН 2013. - С. 34.
  13. The effect of dopant and the sequence of phase formation during oxidation of the alloy powder Al-Ca / V. Shevchenko, D. Eselevich, V. Tolochko, A. Ancharov // International Conference “*Functional Materials*” ICFM’2013 (29 September – 05 October 2013, Ukraine). Abstracts book. 2013. - P. 131.
  14. Синтез наноструктурированного покрытия на поверхности частиц дисперсного алюминия / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова // Научная сессия «НИЯУ МИФИ-2014» (27-30 января 2014 г., г. Москва). Аннотация докладов. – Москва: изд-во НИЯУ МИФИ, 2014. - С. 110.
  15. Реакционная активность поверхностно-модифицированных порошков алюминия / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова // Научная сессия «НИЯУ МИФИ-2014» (27-30 января 2014 г., г. Москва). Аннотация докладов. – Москва: изд-во НИЯУ МИФИ, 2014. - С. 112.
  16. Механизм окисления поверхностно-модифицированных порошков алюминия / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова // Научная сессия «НИЯУ МИФИ-2015» (16-20 февраля 2015 г., г. Москва). Аннотация докладов. – Москва: изд-во НИЯУ МИФИ, 2015. - С. 224.
  17. Пат. № 2509790 РФ. Способ активации порошка алюминия / Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. - Оpubл. 20.03.2014, - Бюл. № 8.
  18. Исследование влияния V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на кинетику и механизм окисления порошка АСД-4 / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, Д.А. Еселевич [ и др.] // XX Национальная конференция по использованию Синхротронного Излучения «СИ-2014» (07-10 июля 2014 г., г. Новосибирск). Книга тезисов. – Новосибирск: изд-во Известия РАН, 2014. - С. 25.
  19. Активация дисперсного алюминия за счет модифицирования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности частиц / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильников, А.В. Конюкова, Д.А. Еселевич // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель-2014» (08-12 сентября 2014 г., г. Суздаль). Сборник тезисов. – Суздаль: изд-во ИХР РАН, 2014. - С. 24.

20. Особенности окисления порошков алюминия ванадийсодержащими неорганическими добавками / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, В.Н. Красильников // Третья международная конференция стран СНГ «Зольгель-2014» (08-12 сентября 2014 г., г. Суздаль). Сборник тезисов. – Суздаль: изд-во ИХР РАН, 2014. - С. 48.

Автор выражает благодарность за руководство и помощь при выполнении диссертационной работы зав. лаб. физико-химии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН, д. х. н. Шевченко В.Г.; гл.н.с. ИХТТ УрО РАН, д.х.н. Красильникову В.Н. за вклад в разработку способа активации; зав. лаб. нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН, член-корр. РАН, д.ф.-м.н. Ремпелю А.А. за содействие в организации сотрудничества при выполнении работ с использованием СИ. Отдельная благодарность зав. лаб. методов синхротронного излучения ИХТТМ СО РАН, д.х.н. Толочко Б.П. и ст.н.с. НГУ, к.х.н. Анчарову А.И. за помощь в освоении рентгенодифракционного метода с использованием синхротронного излучения, получении и обработке полученных экспериментальных результатов.