

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.64:547.29:539.3

ДСК- И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ
АЛЮМИНИЯ С 50 МАС. % ГИДРООКИСИ АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ
ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2022 г. В. А. Жорин^{1, *}, М. Р. Киселев^{2, **}, А. А. Ширяев², В. А. Котенев²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

**e-mail: kisselev@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 20.07.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Смеси Al + 50 мас. % Al(OH)₃ подвергали пластическому деформированию под давлением 1–4 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Анализ образцов проводили методом ДСК и рентгеноструктурного анализа. На барических зависимостях энтальпии окисления и плавления алюминия и барической зависимости размеров областей когерентного рассеяния обнаружены экстремумы при давлениях 1.5 и 2.5 ГПа. Причинами возникновения этих особенностей могут являться изменения в электронной структуре алюминия и/или механизма деформации алюминия при указанных давлениях.

DOI: 10.31857/S0044185622010193

ВВЕДЕНИЕ

Физические и химические свойства ультрадисперсных порошков сильно отличаются от свойств традиционных материалов. Одной из существенных особенностей порошковых материалов является их высокая химическая активность. В этой связи, получаемые различными методами ультрадисперсные порошки пассивируют, нанося на них различные вещества для предотвращения окисления. Полученные таким образом дисперсные материалы используют для создания различных композитов.

На разнородных соприкасающихся поверхностях за счет переноса зарядов из одного материала в другой формируются двойные электрические слои. В обычных порошковых смесях суммарная площадь межфазных контактов мала и влияние двойных электрических слоев на макроскопические свойства может быть не заметно. Это связано с тем, что количество атомов и молекул на поверхности частиц значительно меньше, чем количество внутренних. Однако, ситуация может измениться когда количество поверхностных атомов увеличится по сравнению с внутренними.

Эффективным методом создания свежевскрой поверхности в твердых телах различной хи-

мической природы является пластическое деформирование под высоким давлением на аппарате высокого давления типа наковален. При такой обработке степени деформации в компонентах могут достигать тысяч раз.

Пластическое деформирование под высоким давлением гетерогенных смесей приводит к уменьшению размеров индивидуальных частиц и формированию протяженной межфазной границы, а также образованию свежевскрой поверхности с высокоактивными атомами на частицах компонентов. В этом случае высокое давление будет обеспечивать плотные межфазные контакты, и это будет препятствовать доступу кислорода к высокоактивным атомам на свежевскрой поверхности.

Структурные дефекты, формируемые в процессе пластического деформирования [1, 2], являются ловушками для инжектированных зарядов, а высокое давление усиливает инжекцию электронов из металла наковален в диэлектрические образцы [3, 4].

Таким образом, не только атомы и молекулы, лежащие на поверхностях раздела, но и атомно-молекулярные слои прилегающие к поверхности оказываются в поле действия сильных электрических полей. Это приводит к поляризации элект-

тронной структуры компонентов, что проявится в изменении их реакционной способности. Возможно, именно с этим эффектом связано то, что химические процессы при пластическом деформировании в различных веществах протекают без инициаторов и катализаторов. По завершению деформирования и снятию давления часть структурных дефектов с захваченными электронами выйдет из вещества, а часть останется; сохранится и межфазная граница. Таким образом, часть молекул останется в поляризованном состоянии – это может проявиться в изменении химической активности компонентов в термоиницируемых процессах. Так, в работах [5–7] методом ДСК исследовали процессы в смесях алюминия с полимерами и различными низкомолекулярными соединениями после пластического деформирования под высоким давлением и установили, что при нагревании в смесях протекают химические процессы взаимодействия алюминия с органическими компонентами с выделением энергии. Энтальпии таких процессов зависели от условий, при которых проводили обработку под давлением. В работе [8] установили, что в деформированных смесях Al–Cu протекают экзотермические процессы в низкотемпературном диапазоне.

Представляло интерес исследовать тепловые процессы в смесях алюминия с неорганическими веществами. Интересным компонентом для смесей с алюминием является гидроокись алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_3$. Представлял интерес вопрос о возможных химических процессах между компонентами смесей, как во время деформирования при разных давлениях, так и при нагревании деформированных смесей. Важным является вопрос о возможном влиянии неорганического компонента на процесс окисления алюминия при нагреве деформированных смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовали порошкообразный алюминий с размером частиц 5–8 мкм, $T_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$ и энтальпией плавления 300 Дж г^{-1} ; при этом табличное значение энтальпии плавления составляет 380 Дж г^{-1} . Такое различие связано, скорее всего, с присутствием оксидного слоя на поверхности металлических частиц; таким образом, 21 мас. % алюминия находятся в окисленном состоянии. Смеси Al + 50 мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$ готовили в ступке. По данным рентгенофазового анализа исходная гидроокись алюминия содержит несколько процентов примеси бемита (AlOOH). Обработку под давлением 1–4 ГПа проводили на наковальнях из твердого сплава ВК 6; для исследования выбирали кольцевую зону 10–15 мм. Для изучения тепловых эффектов в дефор-

мированных смесях в T -диапазоне $200\text{--}800^\circ\text{C}$ использовали микрокалориметр Q600 TA INSTRUMENTS; измерения проводили как в воздушной среде, так и в аргоне; скорость нагрева образцов при измерениях составляла 20 град/мин. При измерениях на калориметре Q600 TA INSTRUMENTS одновременно регистрировали тепловые эффекты и изменения массы образцов. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Empyrean (Panalytical BV) в геометрии Брэгга–Брентано. Использовалось $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение и Ni фильтр. Расчет размеров кристаллитов проводился по методу Вильямсона–Холла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме исходной гидроокиси алюминия присутствуют два эндотермических пика: один при 321°C с энтальпией 900 Дж г^{-1} , а второй с максимумом при 545°C и энтальпией 54 Дж г^{-1} (рис. 1). Тепловые процессы в образце сопровождались потерями массы. В T -диапазоне $280\text{--}400^\circ\text{C}$ снижение массы составило 30%, а в диапазоне $480\text{--}600^\circ\text{C}$ – 3.5%. При 800°C остаточная масса образца составляет 66.1%. В молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ содержание алюминия составляет 34.6%, а гидроксильных групп – 65.4%. Известно, что $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 300°C превращается в Al_2O_3 . Таким образом, при температурах выше 300°C в образце присутствует уже не $\text{Al}(\text{OH})_3$, а Al_2O_3 . Скорее всего, эндотермический пик на термограмме при $T = 324^\circ\text{C}$ и соответствующее снижение массы описывают переход $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ а эндотермический пик с максимумом при 543°C может быть связан со структурным переходом в Al_2O_3 . Термограмма деформированной под давлением гидроокиси алюминия совпадает с термограммой исходного вещества.

На термограмме исходного порошкообразного алюминия присутствует только эндопик плавления, а экзопик окисления отсутствует. Это может быть связано с оксидной пленкой на поверхности металлических частиц, которая препятствует доступу кислорода к поверхности алюминия. После деформирования под давлением образцы алюминия представляли собой монолитные диски с ярким металлическим блеском. На термограмме такого образца присутствовал эндопик плавления с максимумом при 660°C и энтальпией 300 Дж г^{-1} .

На термограммах деформированных смесей Al–50 мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученных при измерениях в воздушной среде независимо от давления деформирования, присутствовал эндопик с максимумом в диапазоне $299\text{--}309^\circ\text{C}$, а также экзопик с максимумом при $615\text{--}621^\circ\text{C}$ (рис. 1). Низкотемпературный эндопик сопровождается снижением массы образца и соответствует разложению гидроокиси алюминия, а высокотемпературный эк-

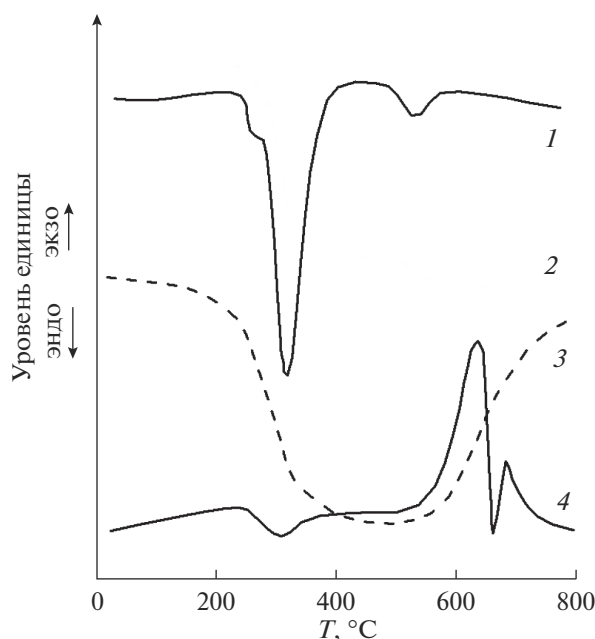
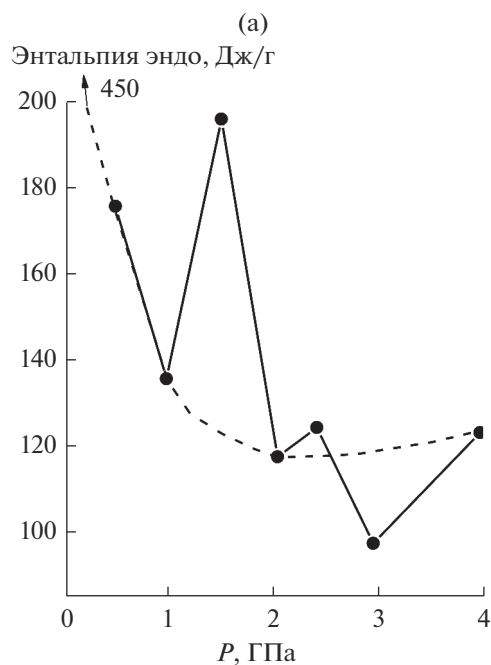


Рис. 1. Термограмма (1) и потери массы (2) при нагревании исходной $\text{Al}(\text{OH})_3$; потери массы (3) и термограмма (4) при нагревании деформированных смесей $\text{Al}-50\% \text{Al}(\text{OH})_3$.

зопик сопровождается увеличением массы и соответствует окислению алюминия. На этот пик накладывается слабый эндотермический пик с максимумом при $650-657^\circ\text{C}$, соответствующий плавлению алюминия. Установленное снижение $T_{\text{пл}}$ алюминия в некоторых образцах свидетельствует о снижении размеров алюминиевых частиц.

Энтальпия низкотемпературного эндопика в исходной гидроокиси алюминия составляла 900 Дж г^{-1} , а в исходной смеси с алюминием, таким образом, должна составить 450 Дж г^{-1} . Обработка под давлением 0.5 ГПа приводила к снижению энтальпии эндозффекта до 175 Дж г^{-1} . Энтальпия эндопика менялась не монотонно при увеличении давления обработки (рис. 2а). Тепловым эффектам на термограммах смесей соответствовали разные изменения массы. Для более корректного сравнения параметров тепловых процессов в образцах обработанных при разных давлениях использовали “приведенные” энтальпии: энтальпию теплового процесса, полученную в эксперименте, относили к соответствующему уменьшению массы ($\Delta H_{\text{привед}} = \Delta H / -m$). “Приведенная” энтальпия процесса $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ в исходной гидроокиси алюминия составляет 29.7 , а в деформированных смесях этот параметр снижается в $1.3-2.9$ раз (рис. 2б). Это означает, что в деформированных смесях энергия, которая необходима для осуществления перехода $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$,



(б) “Приведенная” энтальпия эндо, Дж/г

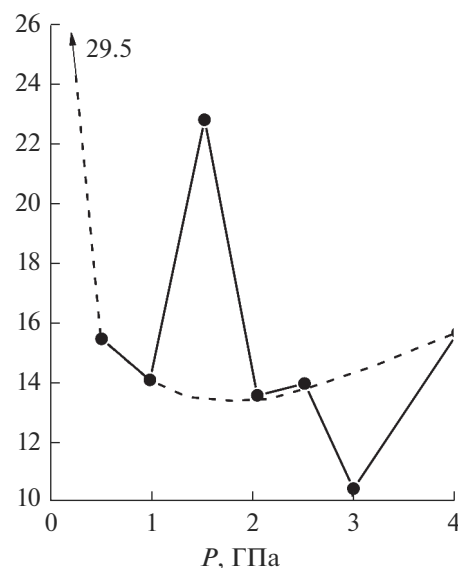


Рис. 2. (а) Энтальпия эндотермического процесса при 287°C в зависимости от давления обработки. (б) “Приведенная” энтальпия эндотермического процесса при 287°C в зависимости от давления обработки.

меньше, чем в исходной гидроокиси алюминия что может быть связано с ослаблением связи $\text{Al}-(\text{OH})_3$ в деформированной смеси.

Данные, приведенные на рис. 2а, 2б, свидетельствуют о том, что по мере увеличения давления деформирования происходит снижение, как экспериментальных значений энтальпии, так и рассчитанных значений “приведенной” энталь-

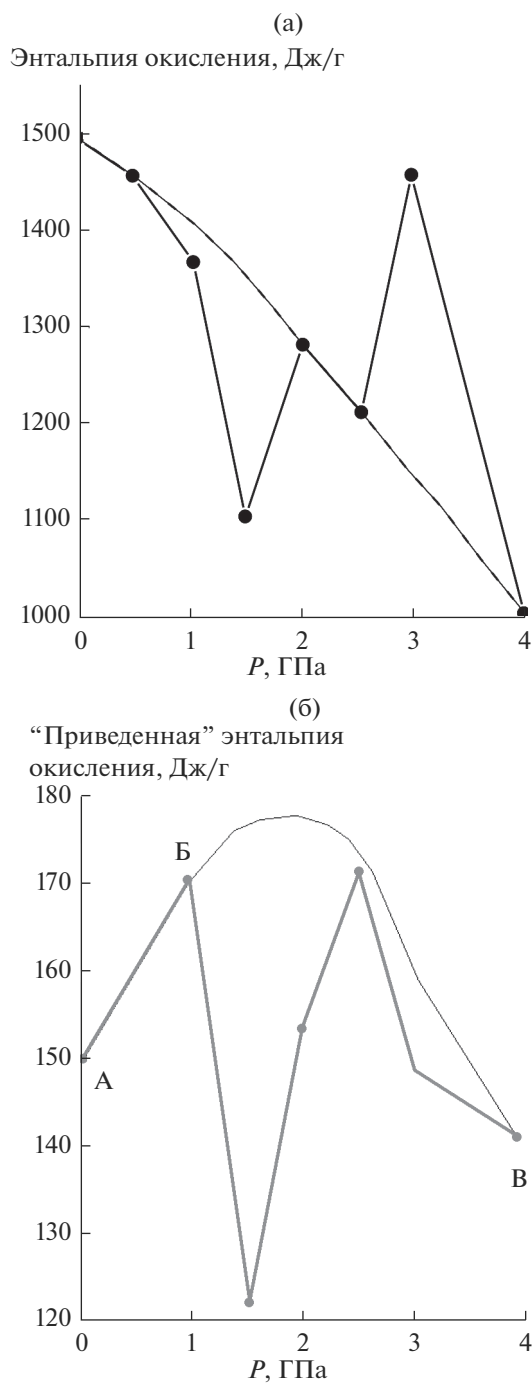


Рис. 3. (а) Энтальпия окисления алюминия в зависимости от давления обработки. (б) “Приведенная” энтальпия окисления алюминия в зависимости от давления обработки.

пии. При этом монотонный ход барических зависимостей нарушается при давлениях обработки 1.5 и 3.0 ГПа.

Экстремумы на барических зависимостях свидетельствуют о значительных изменениях реакционной способности компонентов смесей в ре-

зультате деформирования под давлением. Термическое разложение гидроксида алюминия и взаимодействие алюминия с выделяющейся водой и кислородом воздуха — это химические процессы, протекание которых зависит от состояния электронных оболочек взаимодействующих атомов и молекул. Таким образом, экстремумы на барических зависимостях “приведенной” энтальпии свидетельствуют о перестройках в электронной подсистеме компонентов деформированных смесей.

При нагревании исходной гидроксида алюминия потеря массы составляет 30%. Таким образом, в смесях содержащих 50 мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$ потеря массы должна быть 15%. Однако, во всех деформированных смесях Al –50 мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$ потери массы лежат в диапазоне 8–12% — это может быть связано с примесью бемита в исходном $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Этот эффект может быть также связан с тем, что уже при обработке под давлением часть отщепляемой воды взаимодействует с активной свежесформированной поверхностью на частицах алюминия; аналогичное взаимодействие отщепляемой воды с атомами алюминия на свежесформированной поверхности металлических частиц может осуществляться и при нагревании деформированных смесей.

Зависимость энтальпии окисления алюминия от давления обработки в деформированных смесях имеет не монотонный характер (рис. 3а). Если предположить, что “естественным” ходом барической зависимости энтальпии окисления алюминия является снижение (пунктирная линия на рис), то тогда на такой зависимости при давлении 1.5 ГПа присутствует минимум, а при давлении 3.0 ГПа — максимум. Барическая зависимость “приведенной” энтальпии должна вести себя сходным образом (рис. 3б) — на ней проявляется минимум при 1.5 ГПа и максимум при 2.5 ГПа. Окисление алюминия — это химический процесс, кинетика протекания которого и, следовательно, энерговыделение, зависят от электронной структуры реагентов. Экстремумы на барической зависимости энтальпии окисления свидетельствуют о разнонаправленных изменениях в электронной структуре алюминия в зависимости от давления обработки: после обработки при 1.5 ГПа энтальпия окисления снижается, а после 2.5 ГПа — возрастает.

На рис. 4 представлена барическая зависимость энтальпии плавления алюминия. В исходной смеси энтальпия плавления алюминия составляет 150 Дж г^{-1} , но уже после обработки под давлением 0.5 ГПа значение энтальпии составляет всего $12\text{--}13 \text{ Дж г}^{-1}$, что соответствует плавлению 8% алюминия. Ход барической зависимости в диапазоне давлений 0.5–2.0 ГПа и в диапазоне

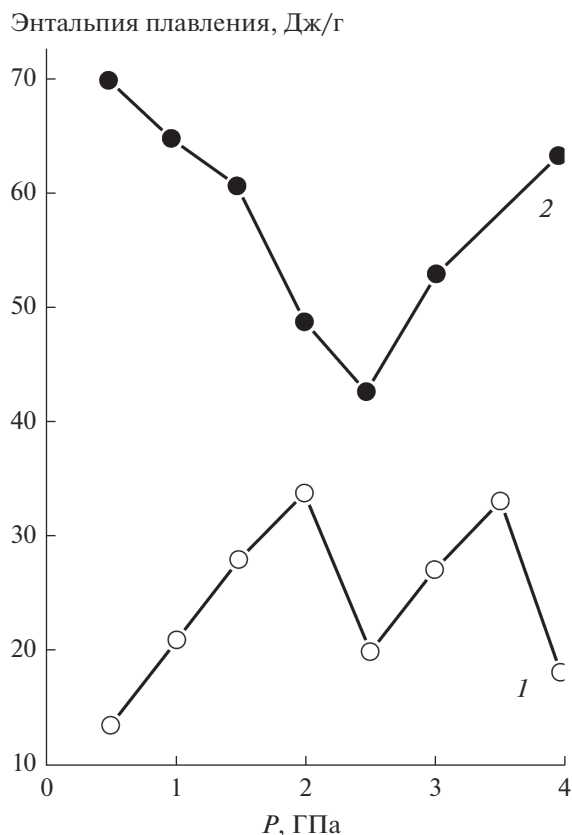


Рис. 4. Энтальпия плавления алюминия в воздушной среде (1) и в аргоне (2) в зависимости от давления обработки.

3.0–4.0 ГПа подразумевает наличие на зависимости максимума при давлении 2.5 ГПа, в котором значение энтальпии должно достигать 40 Дж г⁻¹. Однако, при давлении 2.5 ГПа на зависимости присутствует минимум, в котором значение энтальпии составляет 15 Дж г⁻¹. Энтальпия плавления отражает энергию межатомных связей в кристалле алюминия и полученные данные свидетельствуют о существенном снижении энергии связи в кристалле алюминия в результате деформирования под давлением. При этом следует отметить, что обработка чистого алюминия под давлением не приводила к изменению его энтальпии плавления; снижение энтальпии плавления регистрировали только в деформированных смесях.

При измерениях в воздушной среде кислород воздуха может оказывать влияние на тепловые процессы в смесях, а экзотермический эффект окисления алюминия определяется именно кислородом воздуха. При измерениях в аргоне исключается участие кислорода в тепловых процессах при нагревании деформированных смесей.

В случае исходной гидроокиси алюминия термограмма, полученная в аргоне, совпадала с термограммой, полученной в воздушной среде. На

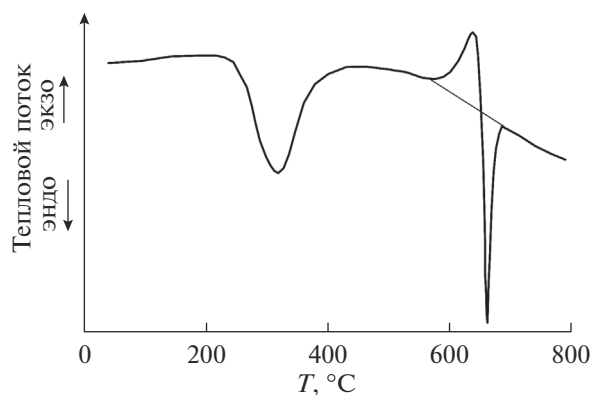


Рис. 5. Термограмма смеси Al–50 мас. % Al(OH)₃, деформированной под давлением 1.5 ГПа, полученная в аргоне.

термограммах деформированных смесей присутствовали два эндотермических пика – с максимумами при 316 и 660°C, а также экзотермический пик с максимумом при 635°C (рис. 5). Эндотермический пик с максимумом при 316°C относится к переходу Al(OH)₃ → Al₂O₃, а эндотермический пик с максимумом при 660°C – к плавлению алюминия.

Энтальпия эндотермического пика с максимумом при 316°C в исходной смеси должна составлять 450 Дж г⁻¹, а после деформирования под давлением 0.5 ГПа она составила 250 Дж г⁻¹. Барическая зависимость экспериментальных значений энтальпий эндотермического процесса имела экстремальный вид – при 2.0 ГПа присутствовал минимум с энтальпией 120 Дж г⁻¹, а при давлении 2.5 ГПа максимум с энтальпией 200 Дж г⁻¹.

Энтальпии эндотермических пиков с максимумом при 316°C и соответствующие массовые потери, соответствующие этим пикам, менялись не монотонно с увеличением давления деформирования; поэтому для этого процесса были рассчитаны “приведенные” энтальпии. Общий ход барических зависимостей “приведенной” и экспериментальной энтальпии совпадает. На барической зависимости “приведенной” энтальпии при давлении 2.0 ГПа присутствует минимум, а при давлении 2.5 ГПа – максимум (рис. 6).

При сравнении барических зависимостей “приведенной” энтальпии эндотермического пика с максимумом при 316°C, полученной в аргоне и в воздушной среде, видно, что направления экстремумов при измерениях в аргоне меняются на противоположные.

На рис. 4 приведена барическая зависимость энтальпии плавления алюминия в смесях, измерения которых проводили в аргоне. Видно, что зависимость для аргона лежит выше, чем зависимость для воздушной среды. Возможно, такое различие связано с тем, что при измерениях в воз-

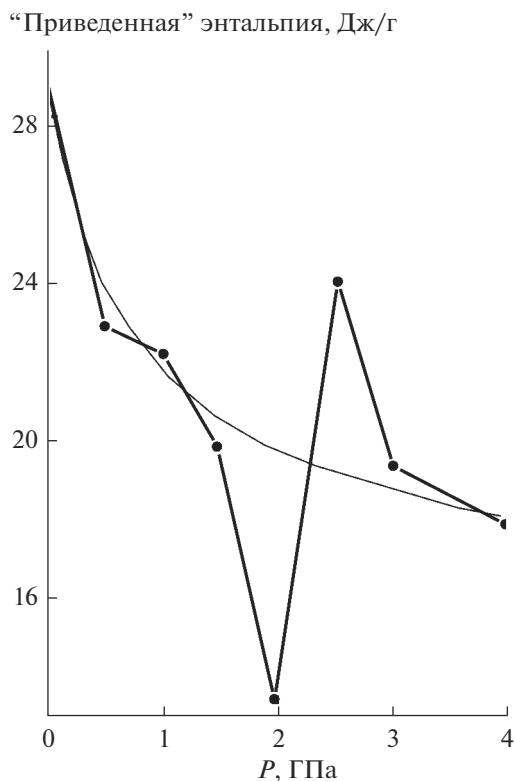


Рис. 6. Зависимость “приведенной” энтальпии эндопроцесса при 316°C от давления деформирования, полученная в аргоне.

душной среде часть алюминия окисляется кислородом воздуха. Если бы в смесях плавилось 50 мас. % содержащегося в них алюминия, то энтальпия плавления составила бы 150 Дж г⁻¹, а в смеси обработанной под давлением 0.5 ГПа энтальпия составила 70 Дж г⁻¹ (это соответствует плавлению 23 мас. % алюминия); минимальному значению энтальпии на барической зависимости в 48 Дж г⁻¹ соответствует плавление 16 мас. % алюминия.

При измерениях в аргоне исключается влияние кислорода воздуха на окисление алюминия; единственным источником кислорода в этом случае является гидроокись алюминия — Al(OH)₃, разлагающаяся по схеме 2Al(OH)₃ → Al₂O₃ + 3xH₂. При содержании в смеси 50 мас. % гидроокиси алюминия содержание кислорода при разложении составит 61.5%; при образовании оксида алюминия с таким количеством кислорода будет израсходовано 34.6 мас. % алюминия. Таким образом, свободного алюминия, который может плавиться в деформированной смеси, содержится 15.4 мас. %.

Таким образом, количество остаточного алюминия в деформированных смесях при измерениях в аргоне, оцененное на основе данных об энтальпии плавления алюминия, практически совпадает с его количеством после взаимодействия с

кислородом, образующимся при разложении гидроокиси алюминия.

Эндопик с максимумом при 660°C соответствует плавлению алюминия. Барической зависимости энтальпии плавления алюминия имеет экстремальный вид — при давлении 2.5 ГПа присутствует четко выраженный минимум (рис. 4). При 50 мас. % алюминия в смеси энтальпия плавления должна бы составить 150 Дж г⁻¹, а имеем 46 Дж г⁻¹ — это означает, что в деформированной смеси содержится лишь 30 мас. % алюминия.

При пластическом деформировании под давлением в твердых телах формируются структурные дефекты. При рентгеноструктурных исследованиях (РСА) это проявляется в уменьшении размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). В работе [1] методом РСА было установлено, что в смесях Al—Cu в результате обработки под давлением происходит уменьшение размеров областей когерентного рассеяния в алюминии от 90–100 нм в исходном порошкообразном материале до 55–60 нм в обработанном под давлением 1 ГПа.

Представляло интерес рентгеноструктурное исследование смесевых образцов после деформирования при разных давлениях. На рис. 7 приведены результаты измерений размеров ОКР для алюминия в смесях с Al(OH)₃ после деформиро-

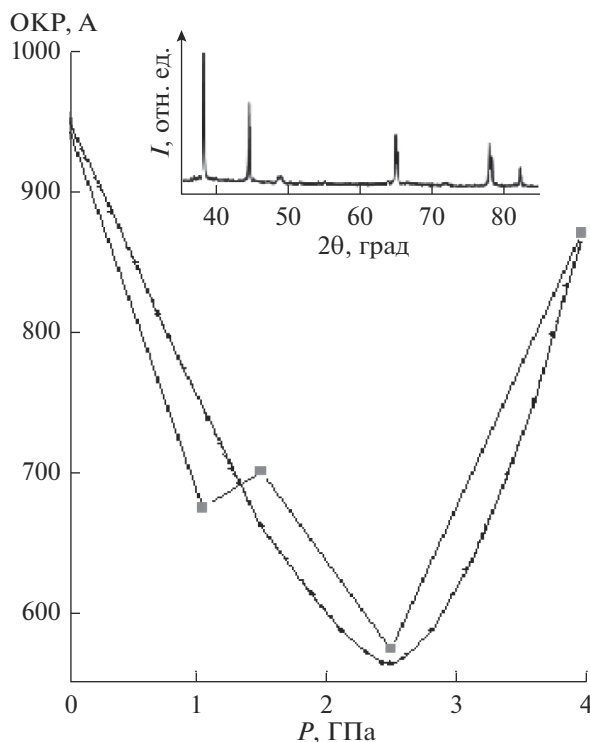


Рис. 7. Зависимость размеров ОКР в алюминии от давления обработки смесей с $\text{Al}(\text{OH})_3$.

вания при разных давлениях. В исходном алюминии размер ОКР составил 95 нм. Деформирование приводило к уменьшению размеров ОКР и минимальное значение составило 55 нм при давлении обработки 2.5 ГПа. При дальнейшем увеличении давления деформирования размеры ОКР возрастали и после деформирования под давлением 4.0 ГПа составили 87 нм. Таким образом, барическая зависимость размеров ОКР также имеет экстремальный вид.

Разложение $\text{Al}(\text{OH})_3$ – это химический процесс с уменьшением массы реакционной среды, который требует затрат энергии для разрушения химических связей. Окисление алюминия это тоже химический процесс, протекающий с увеличением массы и выделением энергии при образовании новых химических связей. Эндотермический процесс в диапазоне 530–540°C протекает без изменения массы и, возможно, связан со структурной перестройкой в материале образца. Однако, во всех перечисленных случаях в деформированных смесях тепловые эффекты процессов меняются не монотонно с увеличением давления обработки.

Химическая активность атомов определяется строением наружных электронных оболочек. Поэтому изменение электронной структуры какого-либо реагента будет сопровождаться изменением его химической активности. Экстремумы на барических зависимостях энтальпий различных хи-

мических процессов в деформированных смесях свидетельствуют об изменениях химической активности компонентов в узком диапазоне давлений, что неизбежно связано с изменениями в электронной подсистеме твердого тела. В случае эндопика при 316°C такие изменения могут протекать, как в гидроокиси алюминия, так и в алюминии. В случае окисления алюминия экстремумы на барических зависимостях связаны с изменениями электронной структуры именно алюминия.

В табл. 1 приведены давления, при которых в деформированных смесях регистрировали экс-

Таблица 1. Давления, при которых на барических зависимостях присутствуют максимумы (стрелка \uparrow) и минимумы (\downarrow)

Процесс	Давление экстремума, ГПа	
Разложение $\text{Al}(\text{OH})_3$		
воздух	1.5 \uparrow	3.0 \downarrow
аргон	2.0 \downarrow	2.5 \uparrow
Окисление алюминия	1.5 \downarrow	2.5 \uparrow
Плавление		
воздух		2.5 \downarrow
аргон		2.5 \downarrow
Размер ОКР		2.5 \downarrow

тремумы на барических зависимостях тепловых процессов; стрелками показаны направления экстремумов: максимум – стрелка вверх, минимум – стрелка вниз. Видно, что экстремальные значения проявлялись только при двух давлениях – 1.5 и 2.5 ГПа. Причем два экстремума проявлялись только на зависимостях, относящихся к химическим процессам – разложению гидроокиси алюминия и окислению алюминия. Экстремальное значение энтальпии плавления алюминия и размера ОКР в алюминии (параметры описывают изменения кристаллической структуры) проявлялись только при давлении 2.5 ГПа.

В работах [9, 10] приведены напряжения течения многих элементов при давлениях в диапазоне 1–5 ГПа. На основе этих данных установлено [11], что величины напряжений течений изменяются периодически по мере заполнения наружных электронных оболочек. По данным работы [10] барическая зависимость напряжения течения для алюминия линейно возрастает в диапазоне 1.0–2.5 ГПа, а при давлении 2.5 ГПа наклон зависимости к оси абсцисс увеличивается и далее до 5 ГПа продолжает линейно возрастать. Также было отмечено, что при давлении 2.5 ГПа скачкообразно возрастает активационная энергия рекристаллизации высококачистого (99.7%) металлического алюминия [12]. Немонотонность изменений размера кристаллитов может являться следствием механизма деформации алюминия. Например, при низких давлениях (менее 2.5 ГПа) при механической деформации преимущественно происходит утолщение дислокационных стенок [13, 14], а при более высоких давлениях происходит сильное текстурирование и становится возможным преимущественный рост зерен в определенных кристаллографических направлениях.

Критическое давление (2.5 ГПа) при котором наблюдается перелом в зависимости размера зерен совпадает с давлением, при котором наблюдаются экстремальные значения энтальпий тепловых процессов. Поскольку напряжение течения определяется состоянием наружной электронной оболочки, то изменения на барической зависимости напряжения течения связаны, скорее всего, с перестройкой в электронной структуре алюминия. Одним из возможных типов такой перестройки является уменьшение выраженности направленности химических связей, свойственной металлическому алюминию при обычных условиях [15].

Экстремальные значения энтальпий тепловых процессов, свидетельствующие об изменении химической реакционной способности, были зарегистрированы также и после деформирования под давлением 1 ГПа. Возможно, что этот результат свидетельствует о том, что в алюминии существует еще один электронный переход.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На термограммах деформированных смесей, полученных в воздушной среде, присутствуют эндопики с максимумом при 280–300°C и экзопики с максимумом при 610–620°C. Низкотемпературный эндопик принадлежит $\text{Al}(\text{OH})_3$ и описывает процесс $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, протекающий с потерей массы; энтальпия этого процесса в исходном веществе составляет 900 Дж г⁻¹, а в смеси должна составлять 450 Дж г⁻¹. Однако энтальпии эндопроцесса в образцах деформированных при разных давлениях варьируются от 10 до 23 Дж г⁻¹. Высокотемпературный экзопик соответствует окислению алюминия и сопровождается приращением массы. Энтальпии тепловых процессов и изменения массы в образцах менялись немонотонно при изменении давления деформирования. Для корректного сравнения энтальпий тепловых процессов в смесях, обработанных при разных давлениях, экспериментально полученные значения энтальпий относили к сопутствующему изменению массы образцов – “приведенная” энтальпия. Оказалось, что на барических зависимостях “приведенной” энтальпии, как для эндотермического низкотемпературного процесса, так и для окисления алюминия при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа значения “приведенных” энтальпий достигают экстремальных значений.

Немонотонный характер барических зависимостей тепловых эффектов химических процессов – разложение гидроокиси алюминия и окисление алюминия – является следствием изменения химической активности реагентов в результате обработки при определенных давлениях. Химическая активность вещества определяется его электронной структурой и для того чтобы тепловые эффекты реакций менялись немонотонно необходимы при определенных условиях соответствующие изменения в электронной подсистеме твердого тела, а в конечном итоге изменения в электронной структуре атомов и молекул. Напряжение течения – P для Al совпадает с $P = 2.5$ ГПа для смеси.

При измерениях в Ag удалось проследить за поведением эндопика при 530°C, который не сопровождался изменениями массы образцов и, скорее всего, связан со структурной перестройкой в деформированной смеси. Оказалось, что и в случае структурного перехода на барической зависимости энтальпии эндопроцесса проявляются аномалии при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144–147.

2. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. // Журн. физич. химии. 1985. Т. LIX. № 12. С. 3052–3055.
3. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 911–913.
4. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Галашина Н.М., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1402–1404.
5. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Журн. физич. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1–9.
6. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 4. С. 339–405.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р., Грачев А.В., Ладыгина Т.А. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 52.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л., Пуряева Т.П., Разумовская И.В. // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39–46.
9. Bridgman P.W. // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 10. P. 825–847.
10. Bridgman P.W. // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1937. V. 71. № 9. P. 387–460.
11. Верецагин Л.Ф., Зубова Е.В. // Физика металлов и металловедение. 1957. Т. 5. № 1(3). С. 171–173.
12. Barker H.A., Evans T. // High temperatures – high pressures. 1969. V. 1. P. 465–476.
13. Presnyakova O.V., Zaitsev V.I., Doroshenko N.A. // Phys. Stat. Sol. A. 1979. V. 52. P. 627–633.
14. Presnyakova O.V., Zaitsev V.I., Fomchenko V.A. // Phys. Stat. Sol. A. 1980. V. 61. P. 287–293.
15. Ogata S., Li J., Yip S. // Science. 2002. V. 298. P. 807–811.