

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ АЛЮМИНИЙ-МЕДЬ
ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ПОД ВЫСОКИМИ ДАВЛЕНИЯМИ

© 2022 г. В. А. Жорин¹, *, М. Р. Киселев², И. И. Бардышев², В. В. Высоцкий²,
С. Е. Смирнов³, 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

³Национальный исследовательский университет “МЭИ”,
ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 06.10.2021 г.

Смеси Al–Cu различного состава подвергали пластическому деформированию в диапазоне давлений от 0.5 до 4.0 ГПа при комнатной температуре на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. Исследовано влияние давления обработки на калориметрические свойства смесей порошкообразных Al и Cu разного состава. Методом ДСК и ТГА в диапазоне температур 20–800°C исследованы тепловые процессы в образцах после деформирования под давлением, а электрономикроскопическим методом с энергодисперсионным рентгеновским зондом проанализированы особенности структуры и состава полученных образцов и ее изменения при нагревании. Для изучения атомно-электронной структуры деформированных смесей использовали метод аннигиляции позитронов. Электрохимическое тестирование образцов деформированных смесей проводили при комнатной температуре в растворе 6 М КОН. Полученные результаты указывают на то, что изменения в электронной подсистеме смесей могут внести существенный вклад в тепловыделение образцов, подвергнутых пластическому деформированию под высоким давлением.

DOI: 10.31857/S0044185622030263

ВВЕДЕНИЕ

В обычных условиях при механических испытаниях металлов степени деформации до разрушения образцов не превышают 15–17%. При прокатке при циклировании процесса можно достичь любых степеней деформации. Но в этом случае между циклами деформации будут протекать релаксационные процессы. Обработка металлов на аппарате высокого давления типа наковален позволяет развивать в металлах степени деформации в сотни и тысячи раз без нарушения макросплошности деформируемого материала.

При деформировании под высоким давлением бикомпонентных смесей пластическому деформированию подвергаются оба компонента. Индивидуальные частицы вытягиваются в плоскости пластического течения. При этом формируется слоистая структура, когда в каждом из компонентов смеси возрастает количество по-

верхностных атомов, контактирующих с атомами второго компонента. Таким образом, реализуются условия для межфазного взаимодействия на уровне электронных подсистем твердых тел - химической реакции.

В результате такой обработки размеры области когерентного рассеяния (ОКР) в алюминии снижались со 100 до 30 нм, а в меди до 45 нм [1]. Размеры ОКР мало зависели от давления обработки в диапазоне 1–6 ГПа, а только от степени деформации – угла поворота наковален. Оказалось также, что в смеси Al–Cu размеры ОКР в каждом из компонентов смеси меньше, чем в деформированных в таких же условиях индивидуальных компонентах [2].

В работе [3] методом позитронной аннигиляции было установлено, что в образцах меди при деформировании под высоким давлением происходит увеличение количества дислокаций, а также образование вакансионных кластеров. При

нагревании таких образцов, видимо, из-за объединения кластеров образцы расслаивались.

В работе [4] было установлено, что твердость в деформированных смесевых образцах Al–Cu достигала 550 кг/мм², а обработка под давлением сплава AlCuZr приводила к снижению температуры, при которой проявлялись сверхпластические свойства, почти на 300 град [5].

Столь сильные изменения в решеточной подсистеме твердого тела с неизбежностью должны найти отражения и в электронной подсистеме.

В работах [12, 13] измеряли напряжения течения твердых элементов при давлениях в диапазоне 1–4 ГПа, а в работе [14] установили, что напряжения течения для элементов периодической таблицы изменяются по мере заполнения наружных электронных оболочек атомов. По данным работы [13] 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 продолжается линейный рост напряжения течения. Поскольку напряжение течения определяется состоянием наружной электронной оболочки, то изменения на барической зависимости напряжения течения должны быть связаны с перестройкой в электронной структуре алюминия.

Ранее в работе [4] в диапазоне 20–285°C были проведены ДСК-исследования в деформированных смесевых образцах Al–Cu. Представляло интерес расширить Т-диапазон до 800°C, а также привлечь для изучения различных аспектов поведения деформированных смесей другие методы, которые позволили бы получить информацию об изменениях в электронной подсистеме твердого тела.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны порошкообразный алюминий марки АСД7 с размером частиц 5–7 мкм и порошкообразная медь с размером частиц 8–12 мкм. Табличное значение энтальпии плавления Al составляет 390 Дж г⁻¹, а энтальпия плавления использованного в нашей работе порошка не превышала 300 Дж г⁻¹; такое различие может быть связано с частичным окислением используемого алюминиевого порошка. Таким образом, в исходном алюминии содержится 23% оксида алюминия. Смеси порошков алюминия и меди готовили в ступке. Деформирование смесей под давлениями от 0.5 до 4.0 ГПа проводили при комнатной температуре на наковальнях из твердого сплава ВК6 с диаметром рабочих поверхно-

стей 15 мм. Для исследований выбирали материал образца из кольцевой зоны 10–15 мм.

ДСК- и ТГА-исследования проводили на микрокалориметре Q600 TA INSTRUMENTS в среде аргона; масса образцов варьировалась в пределах 5–10 мг; скорость нагрева составляла 20 град/мин.

Для изучения атомно-электронной структуры деформированных смесей использовали метод аннигиляции позитронов [6]. Использовали установку с параллельно-щелевой геометрией. Источником позитронов служил изотоп Na²² активностью 0.1 Гбк (средняя энергия испускаемых позитронов E+ ≈ 300 кэВ). На основе данных позитронной аннигиляции рассчитывали энергию Ферми, количество электронов в зоне проводимости, глубину проникновения позитрона в электронную структуру атомов.

Электронномикроскопический контроль деформированных смесей металлов проводили на растровом электронном микроскопе с полевым катодом Quanta 650 FEG, оснащенный энергодисперсионным датчиком рентгеновского излучения (FEI, Нидерланды), с помощью которого проводили количественный и качественный химический микроанализ образцов.

Электрохимические исследования металлических электродов проводили по трехэлектродной схеме в стеклянной ячейке типа ЯЭС-2. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую фольгу толщиной 0.01 мм, а в качестве электрода сравнения использовали оксидно-ртутный электрод. Рабочая поверхность электродов составляла 3–4 см², а их толщина – около 0.1 мм. Электрохимическое тестирование электродов проводили при комнатной температуре в растворе 6 М КОН. Термостатирование ячейки осуществляли с помощью термостата УТ-15. Гальваностатические измерения электродов проводили с помощью потенциостата П-5848. Поляризуемый ток контролировали амперметром М 253, а для измерения потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения использовали вольтметр В-7-21.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограммах смесей Al–Cu разного состава деформированных под давлением 1 ГПа в диапазоне 100–350°C присутствовали экзотермические пики, а в диапазоне 550–620°C – эндотермические пики, примерно соответствующие плавлению алюминия (рис. 1).

Положение максимума экзопика снижалось по мере увеличения количества алюминия в смесях (рис. 2). Температура максимума экзопика при увеличении содержания алюминия от 17 до

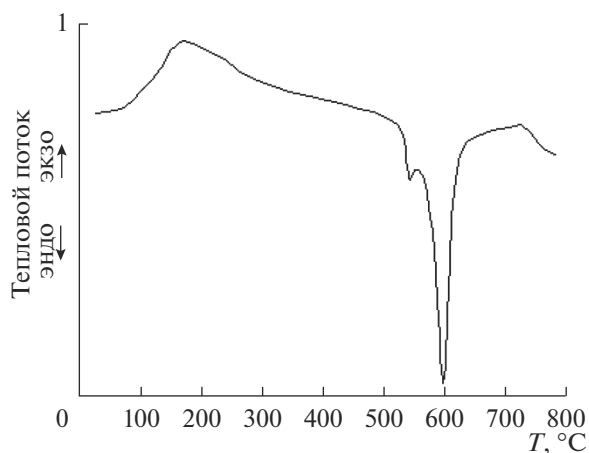


Рис. 1. Термограмма смеси Al–Cu = 1–1 после деформирования под давлением 2 ГПа.

30% снижалась на 20%, а при увеличении содержания алюминия от 30 до 75% снижение составило 7%. Зависимость энтальпии экзопроцесса от соотношения компонентов имеет экстремальный вид с максимумом при 46 мас. % алюминия (рис. 3).

Экзотермический пик на термограммах деформированных смесей может быть связан, как с процессом кристаллизации (перекристаллизацией), так и с химическим процессом – образованием новых связей. Соотношению компонентов Al–Cu = 57–43 мас. % соответствует мольное соотношение Al_3Cu .

Плавление исходного алюминия описывается одиночным пиком с максимумом при 660°C. На термограммах деформированных смесей эндопики, описывающие плавление алюминия, существенно отличались от эндопика для исходного алюминия и по форме и по положению на температурной шкале. На рис. 4 приведены термограммы некоторых деформированных смесей в диапазоне 450–700°C. Общей чертой для приведенных термограмм является присутствие на них наряду с основным (интенсивным) пиком малоинтенсивных пиков, как с низкотемпературной, так и с высокотемпературной стороны по отношению к основному пику. На термограмме смеси с 58 мас. % алюминия плавление описывается двумя разделенными пиками примерно одинаковой интенсивности.

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость энтальпии плавления алюминия в деформированных смесях (энтальпии рассчитывали с учетом содержащегося в смесях алюминия). Как видно из приведенных данных энтальпия плавления в диапазоне концентраций 40–65 мас. % алюминия выше энтальпии плавления исходного алюминия и достигала 525 Дж г⁻¹ (в исходном алю-

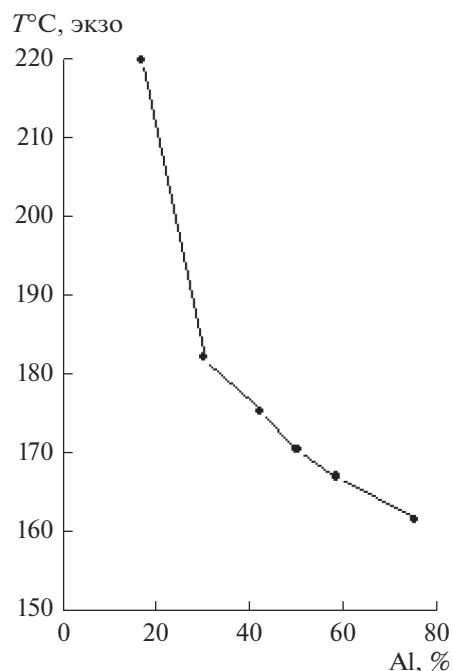


Рис. 2. Зависимость температуры максимума экзопроцесса от содержания алюминия.

минии энтальпия плавления составляла 300 Дж г⁻¹), а при содержании алюминия менее 40 мас. % была меньше, чем в исходном. В смеси, содержащей

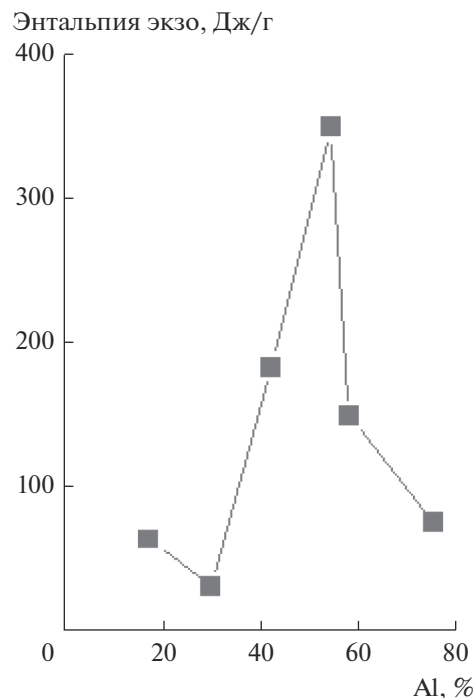


Рис. 3. Зависимость энтальпии экзопроцесса от содержания алюминия.

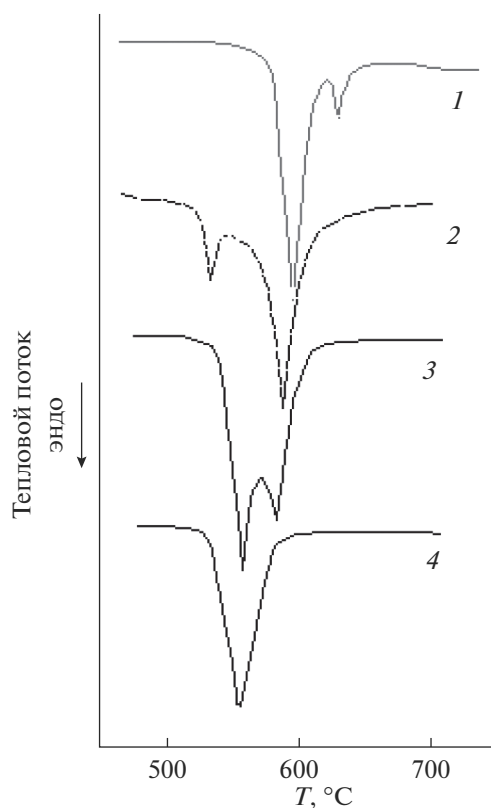


Рис. 4. Термограммы деформированных смесей с разным содержанием алюминия: 42 мас. % (1), 50 мас. % (2), 58 мас. % (3), 75 мас. % (4).

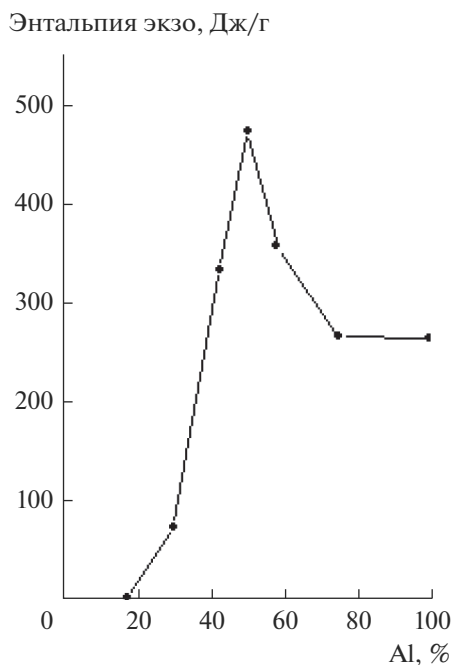


Рис. 5. Зависимость энтальпии плавления алюминия от состава деформированных смесей.

17 мас. % алюминия зафиксировать плавление не удалось.

На рис. 6 приведены данные о $T_{пл}$ алюминия, которые свидетельствуют о том, что $T_{пл}$ снижается по мере увеличения содержания алюминия в деформированных смесях и при содержании алюминия в смесях 75 мас. % достигает 560°C — это на 100°C ниже табличного значения. Температура максимума низкотемпературного пика на термограмме смеси с 50 мас. % алюминия составила 544°C . Согласно существующим представлениям снижение $T_{пл}$ в индивидуальных металлах может быть связано с уменьшением размера частиц [7, 8]. В случае алюминия при уменьшении размера частиц от нескольких мкм до $15\text{--}20\text{ нм}$ $T_{пл}$ снижается на несколько град, а при уменьшении размера частиц до нескольких нм снижение $T_{пл}$ может достигать 140°C .

В работе [9] сообщалось о влиянии малых примесей железа в алюминии (до 0.5 ат. %) и оксида алюминия на поверхности алюминиевых частиц на $T_{пл}$ алюминия — снижение могло достигать 5°C . Обработка под давлением исходного алюминия, на поверхности частиц которого находится 23 мас. % оксида алюминия, приводила к изменению $T_{пл}$ на $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$.

В работе [4] сообщалось, что в индивидуальных образцах Al и Cu после деформирования под давлением размеры ОКР снижались от $100\text{--}120\text{ нм}$ до $30\text{--}40\text{ нм}$ и при этом не удалось зарегистрировать сколь-нибудь заметного изменения $T_{пл}$ алюминия. В деформированных смесях Al—Cu размеры ОКР составляли $7\text{--}10\text{ нм}$. Размеры ОКР всегда меньше размера частиц. Так в исходном порошке алюминия размеры ОКР составляли $100\text{--}120\text{ нм}$, а размер частиц — $7\text{--}10\text{ мкм}$, то есть, размер ОКР в алюминии в 70 раз меньше размера частиц. Таким образом, если в деформированных смесях размер ОКР в компонентах составлял $7\text{--}10\text{ нм}$, то это означает, что размер гетерофаз отдельных компонентов, по крайней мере, больше $20\text{--}30\text{ нм}$. Но это приведет к снижению $T_{пл}$ алюминия лишь на несколько градусов.

Согласно фазовой диаграмме двойной системы Al—Cu в смеси, содержащей 75 мас. % алюминия, формируются две фазы — при температуре 548 и 591°C . В деформированной смеси такого же состава максимум эндопика находится при 560°C . В системе содержащей 50 мас. % алюминия формируются фазы при 548 и 590°C , а максимумы эндотермических пиков на термограммах деформированных смесей находятся при 545 и 598°C . В системе с 30 мас. % алюминия формирование фаз происходит при 563 , 591 и 624°C ; в деформированных смесях максимумы эндопиков находятся при 575 и 625°C . Полученные результа-

ты свидетельствуют о том, что эндотермические пики на термограммах деформированных смесей соответствуют плавлению фаз, образовавшихся во время деформирования, аналогичных тем, которые формируются при охлаждении расплавов.

Установленные изменения в решеточной подсистеме твердого тела, должны сопровождаться изменениями и в электронной подсистеме. На это указывают результаты работы [10], в которой сообщалось, что в бикомпонентных смесях диаманетиков (в том числе и в смеси Al–Cu) деформирование под высоким давлением приводило к формированию ферромагнитных свойств. В этой связи было предпринято позитронное исследование деформированных смесей Al–Cu разного состава. На основе результатов измерений углового распределения аннигиляционных гамма-квантов рассчитывали характеристики образцов.

На рис. 7 приведены рассчитанные значения энергий Ферми (E_f) для алюминия, меди и смесей этих металлов после деформирования под давлением 2 ГПа. В исходном образце алюминия $E_f = 9.8$ эВ, а после обработки под давлением E_f снижалась до 9.0 эВ. В исходном образце алюминия концентрация свободных электронов составляла $1.39 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$, а в деформированном снижалась до $1.22 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$. В исходном образце меди $E_f = 8.3$ эВ, а в деформированном возрастает до 13.0 эВ; при этом число электронов в исходной меди составляло $1.09 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$, а в деформированной возрастало до $2.1 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, деформирование под давлением по разному влияет на количество свободных электронов в исследуемых металлах – в случае алюминия число свободных электронов снижается в 1.14 раза, а в случае меди увеличивается в 2.1 раза. Если в исходном алюминии число свободных электронов в 1.28 раза больше, чем в меди, то после обработки под давлением число электронов в меди в 1.72 раза больше, чем в алюминии.

В смесях, содержащих до 20 мас. % алюминия, происходило резкое снижение величины E_f , а при дальнейшем увеличении содержания алюминия в смесях концентрационная зависимость приобретала экстремальный вид; при этом максимальные значения E_f лишь не на много превышали значение E_f для деформированного алюминия (рис. 7).

По результатам позитронных измерений можно рассчитать глубину проникновения позитрона в электронную оболочку атомов (r_m). На рис. 8 представлена зависимость r_m от соотношения компонентов в деформированных смесях. В исходном алюминии радиус атома составляет 14.4 нм, а значение r_m составило 10.9 нм – в этом случае радиус

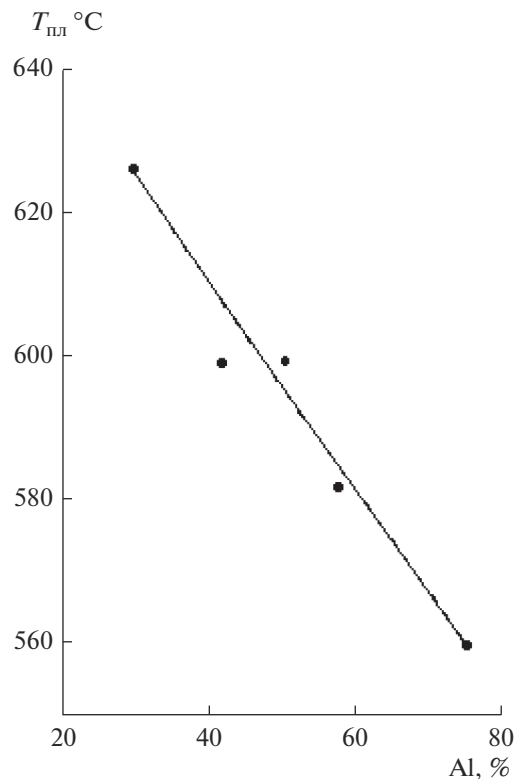


Рис. 6. Зависимость $T_{\text{пл}}$ алюминия от состава деформированных смесей.

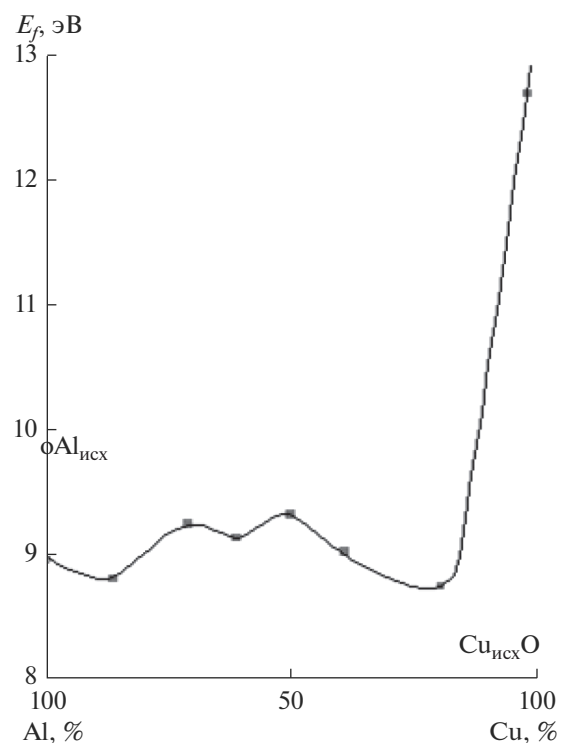


Рис. 7. Зависимость энергии Ферми (E_f , эВ) от состава смесей.

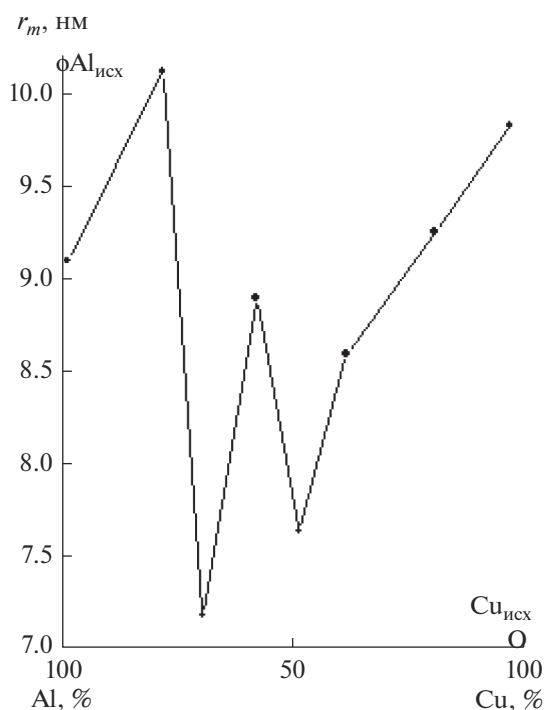


Рис. 8. Зависимость глубины проникновения позитрона (r_m , нм) от состава смесей.

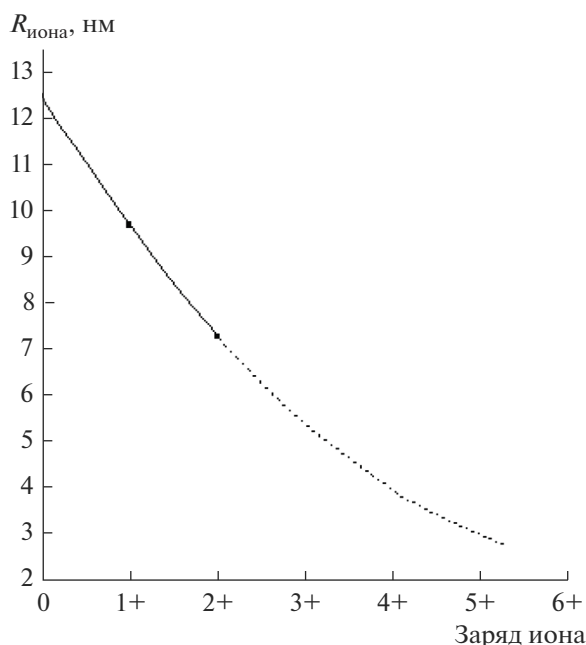


Рис. 9. Зависимость радиуса иона ($R_{\text{иона}}$, нм) от заряда иона.

иона можно оценить, как $14.4 - 10.9 = 3.5$ нм; при этом табличное значение радиуса иона Al^{3+} в кристаллической структуре с координационным числом к. ч. = 4 составляет 3.9 нм. После обработки

алюминия под давлением его r_m составило 9.0 нм — в этом случае радиус иона можно оценить, как $14.4 - 9.0 = 5.4$ нм — такое значение характерно для иона Al^{3+} в структуре с координационным числом к. ч. = 6.

В исходной меди радиус атома составляет 12.8 нм, значение $r_m = 7.3$ нм и тогда радиус иона составит $12.8 - 7.3 = 5.5$ нм — это значение соответствует иону Cu^{3+} в кристаллической структуре с координационным числом к. ч. = 6. После обработки под давлением r_m для меди составило 10 нм; в этом случае радиус иона можно оценить как $12.8 - 10.0 = 2.8$ нм. Радиус иона в металлах снижается при увеличении заряда иона. В случае меди значения радиусов для ионов Cu^{1+} и Cu^{2+} приведены на рис. 9 и проведена экстраполяция зависимости в сторону больших значений зарядов ионов. При такой оценке радиусу 2.8 нм соответствует ион $\text{Cu}^{5.3+}$.

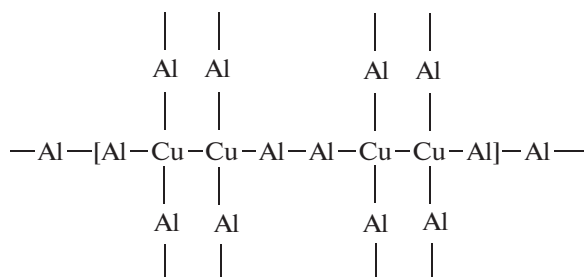
Концентрационная зависимость r_m для деформированных смесей имеет ярко выраженный экстремальный характер (рис. 8). При добавлении в алюминий 20 мас. % меди значение r_m такой смеси возрастало и мало отличалось от r_m для исходного алюминия. Увеличение содержания меди до 30 мас. % приводит к снижению r_m до 7.1 нм; еще большее увеличение содержания меди должно бы привести к еще большему снижению r_m .

С другой стороны, при добавлении в медь 50 мас. % алюминия значение r_m для смеси снижалось до 7.6 нм, а дальнейшее увеличение содержания алюминия должно было привести к еще большему снижению r_m для смеси. Пересечение ветвей концентрационной зависимости со стороны алюминия и со стороны меди должно произойти при 60 мас. % алюминия в смеси; в этом случае r_m такой смеси составило бы 5.9 нм. Однако, на зависимости при 58 мас. % алюминия присутствует максимум с $r_m = 8.9$ нм; мольное соотношение компонентов в такой смеси составляет Al_3Cu .

В случае алюминия при $r_m = 8.9$ нм радиус иона составит $14.4 - 8.9 = 5.5$ нм. На зависимости “радиус иона—заряд иона” для алюминия аналогичной той, которая приведена на рис. 9 для меди, радиусу иона 5.5 нм соответствует заряд иона 2+.

В случае меди при $r_m = 8.9$ нм радиус иона составит $12.8 - 8.8 = 3.9$ нм. В соответствии с данными рис. 9 такому радиусу будет соответствовать ион Cu^{4+} .

Атомную структуру смеси Al_3Cu , в которой присутствуют ионы Al^{2+} и Cu^{4+} , можно представить следующей схемой:



Еще одним методом, позволяющим оценить состояние электронной структуры атомов, является рентгенофлуоресцентный анализ. В этом случае по изменению интенсивности К- и L-линий в спектре можно судить о числе электронных переходов из возбужденного состояния в основное.

Энергии возбуждения К- и L-линий металлов в смесях Al-Cu совпадали с энергиями возбуждения линий в исходных металлах, а вот интенсивности линий в спектрах различались. На рис. 10 приведены результаты измерений интенсивности К-линии алюминия в рентгенолюминесцентном спектре деформированной смеси Al-Cu весового состава 1 : 1 в зависимости от давления деформирования. Экспериментальные точки ложатся на спадающую экстремальную зависимость с минимумом при давлении 2.5 ГПа. Уже при давлении обработки 1.0 ГПа интенсивность К-линии снижается в 2.8 раза, а максимальное снижение в 3.3 раза достигается при давлении 2.5 ГПа. На экспериментальной зависимости можно выделить два максимума – при давлении 1.0 и 2.5 ГПа.

Интенсивность К- и L-линий для меди в деформированной смеси возрастает с увеличением давления обработки (рис. 11, 12). Максимальное возрастание К-линии составляет 1.84 раза, а в случае L-линии в 1.4 раза. На барических зависимостях интенсивности для обеих линий при давлении 2 ГПа присутствуют минимумы: в случае К-линии отклонение от экспериментальной кривой составляет 13%, а в случае L-линии отклонение составляет 25%.

В описываемых экспериментах соотношение компонентов в деформированных смесях постоянно, поэтому, различия в интенсивности К- и L-линий не могут быть связаны с изменением состава смесей. Наиболее вероятной причиной барических зависимостей интенсивности К- и L-переходов может быть разное количество электронов, участвующих в переходах. В таком случае при увеличении давления обработки смесей в алюминии уменьшается количество межуровневых переходов, а в меди – увеличивается.

Количество возбуждаемых электронов в обычных твердых телах при рентгеновском облучении определяется структурой электронных уровней

Интенсивность линии АК
условные единицы

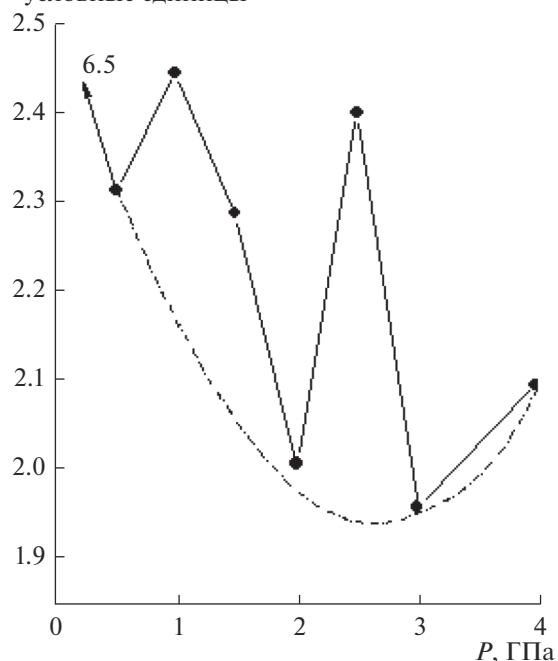


Рис. 10. Барическая зависимость интенсивности К-линии алюминия в деформированной смеси Al-Cu = 1-1.

Интенсивность линии CuK
условные единицы

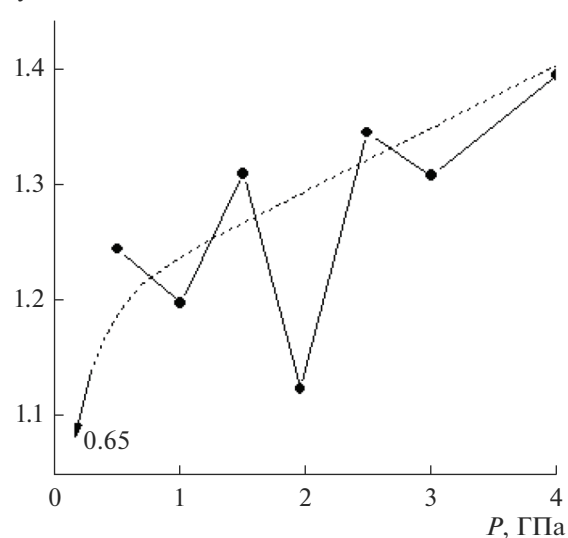


Рис. 11. Барическая зависимость интенсивности К-линии меди в деформированной смеси Al-Cu = 1-1.

атомов. При пластическом деформировании твердых тел с разным типом химической связи в них формируются структурные дефекты – дислокации и вакансии, а известно, что дислокации являются ловушками электронов. Таким образом, при пластическом деформировании часть воз-

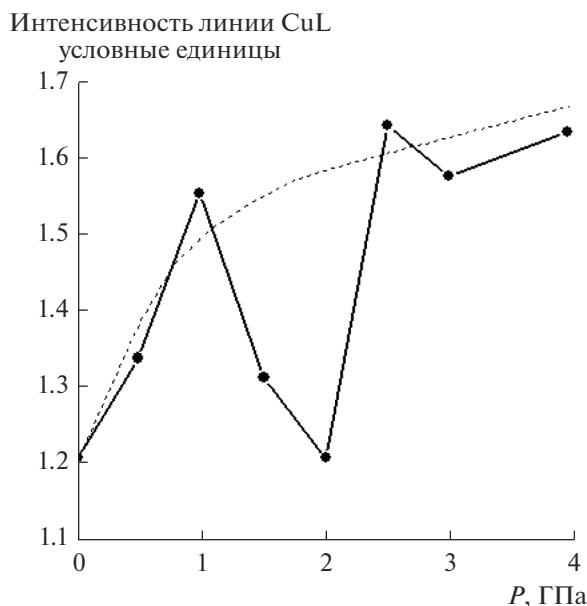


Рис. 12. Барическая зависимость интенсивности L-линии меди в деформированной смеси Al–Cu = 1–1.

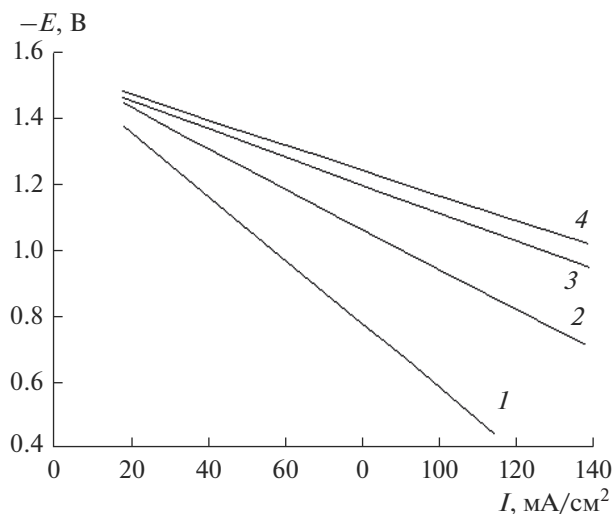


Рис. 13. Поляризационные характеристики для исходного алюминия (1) и деформированного под давлением 0.5 ГПа (2), 1.5 ГПа (3) и 2.5 ГПа (4).

бужденных рентгеновским излучением электронов захватывается структурными ловушками. Этот эффект может привести к уменьшению числа электронов, участвующих в переходе из возбужденного состояния в основное, и приведет к снижению интенсивности K- и L-линий. Этот эффект наблюдается в случае алюминия. Однако, в случае меди зарегистрировали обратную картину — обработка под давлением приводила к увеличению интенсивности линий в спектре. Возможно, такое различие связано с различием в

структуре, которую выстраивают дефекты в алюминии и меди.

На спадающей зависимости интенсивности K-линии алюминия от давления обработки присутствуют максимумы при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа, а на возрастающих зависимостях K- и L-линий для меди присутствуют минимумы при давлении 2.0 ГПа. Во всех случаях при этих давлениях вещество как бы стремится к своему исходному (равновесному) состоянию.

Химическая активность атомов определяется строением наружных электронных оболочек. Поэтому изменение электронной структуры реагентов будет сопровождаться изменением его химической активности. Так в работе [11] сообщали о почти 100-кратном увеличении скорости растворения металлов в агрессивных средах. В этой связи представляло интерес исследовать электрохимическую активность деформированных смесей Al–Cu.

Электрохимическую активность металлических электродов определяют на основе их поляризационных характеристик — зависимостей потенциала электрода от плотности тока. Такие зависимости различаются наклоном и это связано с различием в строении электронных оболочек атомов. Совокупность поляризационных характеристик для образцов алюминия, подвергнутых пластическому деформированию при разных давлениях, представляла собой набор расходящихся прямых (рис. 13). Естественно предположить, что различия в наклоне зависимостей связаны с изменениями в их электронной подсистеме, вызванными деформированием под давлением. Аналогичным образом выглядели поляризационные характеристики для образцов меди после деформирования при разных давлениях.

Данные для алюминия, приведенные на рис. 14, свидетельствуют о том, что потенциал электрода по мере увеличения давления обработки меняется не монотонно, достигая максимума при давлении 2.5 ГПа.

Электродные потенциалы для исходного алюминия имеют отрицательный знак, а для исходной меди — положительный. В электрохимических реакциях алюминий проявляют донорные свойства, а медь акцепторные. После обработки под давлением знак электродного потенциала для меди менялся — становился отрицательным. Это означает, что медь в результате обработки приобретает свойство отдавать электроны. На рис. 14 и 15 приведены величины электродных потенциалов для алюминия и меди в зависимости от давления деформирования.

Известно, что электродный потенциал меди зависит от степени окисления атомов. Так, электр-

родный потенциал для Cu^{1+} составляет +0.52 В, а для Cu^{2+} +0.337 В. Формальная линейная экстраполяция этих данных показывает, что для того чтобы потенциал меди составил -0.13 В атомы меди должны быть в состоянии $\text{Cu}^{4.6+}$.

Увеличение электродного потенциала для образцов алюминия, обработанных в диапазоне давлений от 0.5 до 2 ГПа, и меди, обработанных под давлением 0.5 и 1.0 ГПа, можно было бы связать с увеличением количества структурных дефектов. Но вот снижение потенциала при дальнейшем увеличении давления не согласуется с результатами рентгеноструктурных измерений. Одной из возможных причин такого поведения может быть то, что при увеличении давления выше 2.5 ГПа для алюминия и 1.0 ГПа для меди изменяется соотношение индивидуальных дефектов структуры – дислокаций и вакансий. Возможно также, что для электрохимического процесса важно не только количество дефектов, но и их субструктура, которую формируют одиночные дефекты.

Электродные потенциалы в смесях с разным соотношением компонентов снижаются по мере уменьшения содержания меди (рис. 16). Естественным ходом таких зависимостей можно считать пунктирные линии на рис. 16. Концентрационные зависимости мало зависели от давления обработки. На обеих концентрационных зависимостях выделяются максимумы: при 60 мас. % меди для смесей обработанных под давлением 0.5 ГПа и при 80 мас. % меди для смесей обработанных под давлением 4.0 ГПа. При увеличении давления обработки от 0.5 до 4.0 ГПа электродный потенциал снижался с 0.55 до 0.35 В. Максимуму при 0.5 ГПа соответствует мольное соотношение Cu_2Al_3 , а максимуму при 4.0 ГПа – Cu_2Al .

Электрохимическая активность элементов меняется по мере заполнения наружных электронных оболочек, достигая максимума у тех элементов, у которых заполнение электронной оболочки близко к половине. Формально увеличение электродного потенциала (электрохимической активности) в алюминии и меди на начальном участке барической зависимости означает увеличение числа электронов на наружной оболочке, а снижение потенциала на более поздних стадиях может означать уменьшение числа электронов на наружной оболочке.

В реальных металлах часть электронов наружных электронных оболочек обобществлена. В случае алюминия атомы отдают в коллективную систему три электрона. Часть свободных электронов может быть захвачена дислокациями и при этом у атомов, находящихся в ядре дислокации, локальная плотность электронов может ока-

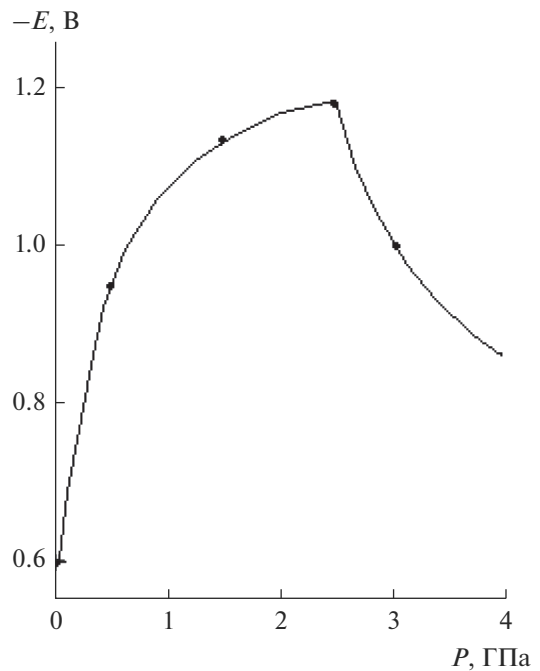


Рис. 14. Зависимость электродного потенциала алюминия от давления деформирования.

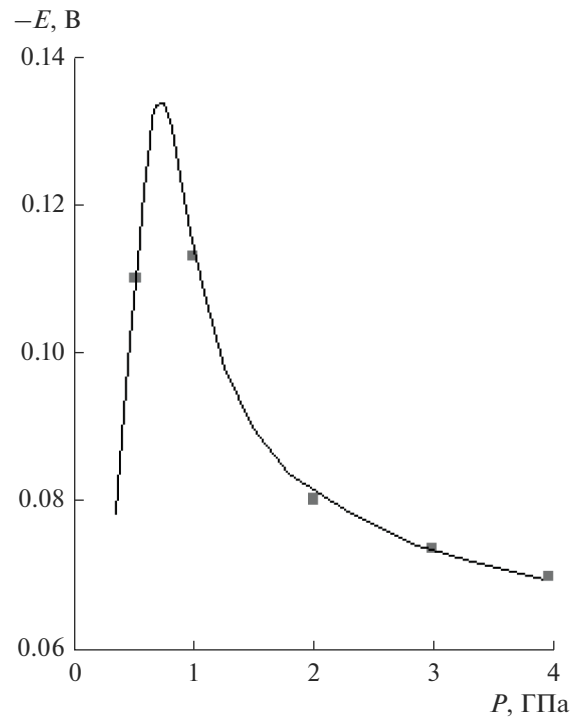


Рис. 15. Зависимость электродного потенциала меди от давления деформирования.

заться существенно выше по сравнению со средней. Увеличение плотности дислокаций в результате пластического деформирования под

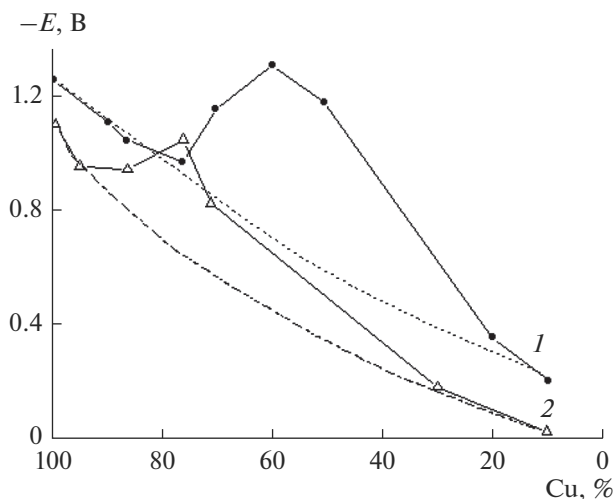


Рис. 16. Зависимость электродного потенциала от состава смесей, деформированных под давлением 0.5 ГПа (1) и 4.0 ГПа (2).

давлением может привести к существенным изменениям электронной конфигурации уже большого числа атомов, что может привести к сильным изменениям свойств материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания; тема 0082-2019-003 “Разработка методологии синтеза новых высокополимеров, олигомеров и макромономеров и изучение влияния структуры полимеров на их свойства”; АААА-А17-117032750201-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. Дробление кристаллов в процессе пластического течения при высоком давлении // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144–147.
2. Жорин В.А. Процессы в полимерах и низкомолекулярных веществах, сопровождающие пластическое течение под высоким давлением // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 559–579.
3. Кевдина И.Б., Жорин В.А., Шантарович В.П., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. Позитронное исследование структурных дефектов в меди, сформированных при пластическом течении под высоким давлением // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 2. С. 394–398.
4. Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л., Пуряева Т.П., Разумовская И.В. Рентгеноструктурное и калориметрическое исследование смесей Al–Cu после пластического деформирования под высоким давлением // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39–46.
5. Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Кузнецов и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 301. № 4. С. 864.
6. Positron Solid State Physics. Ed. by W. Brandt and A. Dupasquier, North Holland, Amsterdam, 1983; Brandt W., Appl. Phys. 1974. V. 5. P. 1.
7. Luo W., Su K., Li Q. Connection between nanostructured materials' size-dependent melting and thermodynamic properties of bulk materials // Solid State Commun. 2011. V. 151. № 3. P. 229–233.
8. Бернер М.К., Зарко В.Е., Талавар М.Б. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор). Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 6. С. 3–30.
9. Lai S.L., Carlsson J.R.A., Allen L.H. Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: nanocalorimetry measurements // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 1098–1100.
10. Коршунов А.В. Параметры плавления порошков алюминия с различной дисперсностью // Изв. Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 3. С. 96–103.
11. Жорин В.А., Махоткин В.Е., Фрадков В.Ф., Ениколопян Н.С. Магнетизм бикомпонентных смесей после пластического течения под высоким давлением // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 6. С. 1404–1406.
12. Bridgman P.W. Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 10. P. 825–847.
13. Bridgman P.W. Shearing phenomena at high pressures, particularly in inorganic compounds // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1937. V. 71. № 9. P. 387–460.
14. Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В. Зависимость силы сдвига элементов от порядкового номера при больших давлениях // Физика металлов и металловедение. 1957. Т. 5. № 1(3). С. 171–173.