

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК

ДСК И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИ  
АЛЮМИНИЯ С 50 МАС. % ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ  
ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2022 г. В. А. Жорин<sup>1</sup> \*, М. Р. Киселев<sup>2</sup>, А. А. Ширяев<sup>2</sup>, В. А. Котенев<sup>2</sup>

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

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

\*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 21.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Смеси Al–50 мас. %  $Al_2O_3$  подвергали пластическому деформированию на аппарате высокого давления типа наковален при давлениях 0.5–4.0 ГПа. Анализ деформированных смесей проводили с использованием ДСК и рентгеноструктурного анализа. В деформированных смесях в диапазоне 200–400°C происходит снижение массы образцов, связанное с удалением воды адсорбированной на поверхности частиц оксида алюминия, в этом диапазоне регистрировали эндотермический эффект. В диапазоне 500–800°C происходит окисление и плавление алюминия. Эти процессы сопровождаются экзо – и эндотермическими процессами, соответственно. Барические зависимости тепловых процессов в диапазоне 30–800°C имели немонотонный характер с экстремумами при 1.0 и 2.5 ГПа. По данным рентгеноструктурного анализа барическая зависимость размеров областей когерентного рассеяния также была немонотонной, а достигала экстремальных значений при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа. Экстремумы на барических зависимостях параметров, описывающих свойства деформированных смесей, могут быть связаны с перестройками в электронной структуре алюминия и системы алюминий–оксид алюминия.

*Ключевые слова:* высокое давление, пластические деформации, кристаллизация, плавление, окисление, структурные дефекты

DOI: 10.31857/S0044185622040283

## 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 по-

верхности частиц значительно меньше, чем количество внутренних. Однако, ситуация может измениться, когда количество поверхностных атомов увеличится по сравнению с внутренними.

Эффективным методом создания свежевскрытой поверхности в твердых телах различной химической 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 свежевскрытых поверхностей с высокоактивными атомами на частицах компонентов. В этом случае высокое давление будет обеспечивать плотные межфазные контакты, и это будет препятствовать доступу пассиви-

рующего кислорода к высокоактивным атомам на свежевскрытых поверхностях компонентов смесей.

Структурные дефекты, формируемые в процессе пластического деформирования [1, 2], являются ловушками для 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 электронной 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 при нагревании деформированных смесей. Так, в работах [5–9] методом ДСК исследовали процессы в смесях металлов с полимерами и различными низкомолекулярными соединениями после пластического деформирования под высоким давлением. В частности, было установлено, что при нагревании в смесях с алюминием 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 [10] 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 оксид алюминия –  $Al_2O_3$ . 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,  $T_{пл} = 660^\circ C$  и энтальпией плавления  $300 \text{ Дж г}^{-1}$ ; при этом табличное значение энтальпии плавления

составляет  $380 \text{ Дж г}^{-1}$ ; такое различие связано, скорее всего, с присутствием оксидного слоя на поверхности металлических частиц. Таким образом, 21 мас. % алюминия находятся в окисленном состоянии. Смесь Al + 50 мас. %  $Al_2O_3$  готовили в ступке. Обработку под давлением 1–4 ГПа проводили на наковальнях из твердого сплава ВК6 с диаметром рабочих поверхностей 15 мм; для исследования выбирали кольцевую зону 5–15 мм. Изучение тепловых эффектов в деформированных смесях в диапазоне  $200\text{--}800^\circ C$  проводили на микрокалориметре Q600 TA INSTRUMENTS; измерения проводили в воздушной среде 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  $CuK_{\alpha_1}$ -излучение и Ni фильтр. Расчет размеров кристаллитов проводился по методу Вильямсона–Холла.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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  $660^\circ C$  и энтальпией  $300 \text{ Дж г}^{-1}$ .

При нагревании исходного оксида алюминия в воздушной среде регистрировали снижение массы образца, которое начиналось при  $30^\circ C$ , а заканчивалось при  $600^\circ C$  достигая 17.4%. В диапазоне  $250\text{--}320^\circ C$  на температурной зависимости снижения массы образца регистрировали ступенчатое уменьшение массы на 2.45%. В этом же температурном диапазоне присутствовал эндотермический пик с энтальпией  $36 \text{ Дж г}^{-1}$ . При измерениях в аргоне снижение массы в диапазоне  $250\text{--}340^\circ C$  составило 5.9%, а энтальпия соответствующего эндопика составила  $54.3 \text{ Дж г}^{-1}$ ; снижение массы при  $600^\circ C$  достигало 16%. Возможно, что снижение массы образцов при нагревании связано с вылетом воды адсорбированной на поверхности частиц оксида. Полученные результаты свидетельствуют о том, что снижение части массы протекает с эндотермическим эффектом, а часть массы теряется без теплового эффекта. Возможно это связано с тем, что часть молекул воды, находясь на поверхности частиц оксида алюми-

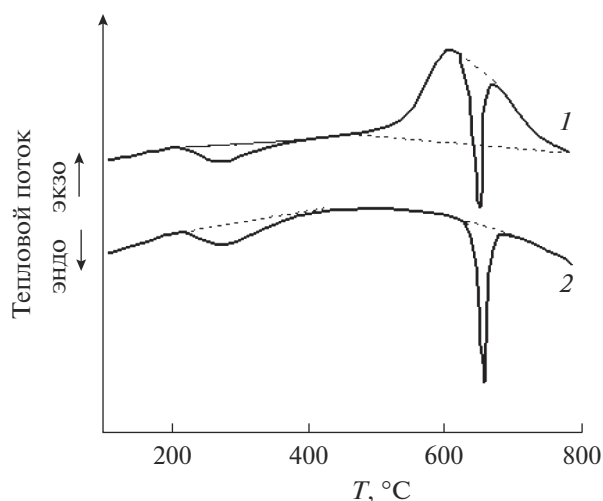


Рис. 1. Термограммы смесей Al + 50 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные в воздушной среде (1) и в аргоне (2).

ния, слабо связаны с молекулами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и их десорбция протекает с малыми энергетическими затратами. Другая же часть молекул воды связана с молекулами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более сильными связями, например, электростатическими за счет поляризации молекул оксида и воды. В образцах, измерения которых проводили в различных газовых средах, различались не только энтальпии эндопроцессов, но и сопутствующие изменения массы образцов. Для более корректного сравнения энергетики процессов в разных средах целесообразно сравнивать “приведенные” энтальпии — полученное экспериментальное значение энтальпии, отнесенное к соответствующему изменению массы. При измерениях в воздушной среде “приведенная” энтальпия составляет 15.0, а при измерениях в аргоне — 9.2. Таким образом, энергия необходимая для разрушения межмолекулярных связей в воздушной среде в 1.6 раза больше, чем в аргоне. Это свидетельствует о том, что присутствие кислорода усиливает энергию взаимодействия между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На термограммах деформированных смесей Al–50 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных в воздушной среде, можно выделить несколько тепловых процессов (рис. 1). В диапазоне 200–400°C присутствует эндотермический пик, а в диапазоне 500–800°C можно наблюдать суперпозицию экзотермического пика, связанного с окислением алюминия, и эндотермического пика плавления алюминия. Скорее всего эндопики в низкотемпературном диапазоне (200–400°C) описывают процесс удаления адсорбированной воды; энтальпия этого теплового процесса достигала 100 Дж  $\text{г}^{-1}$ .

На термограммах деформированных смесей, полученных в аргоне, присутствует эндопик в диапазоне 200–400°C с энтальпией 170 Дж  $\text{г}^{-1}$ , а в

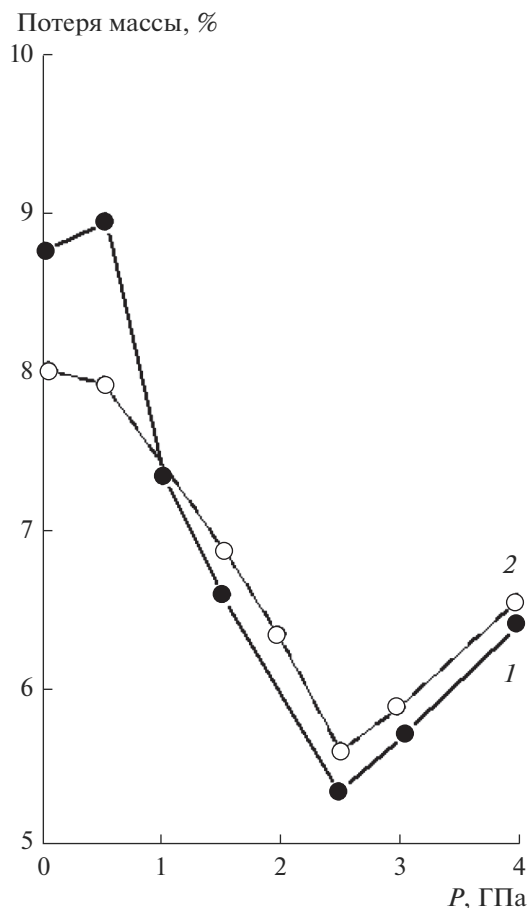


Рис. 2. Барические зависимости потери массы в деформированных смесях Al + 50 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные в воздушной среде (1) и в аргоне (2).

высокотемпературном диапазоне — только эндопик плавления алюминия (рис. 1).

На рис. 2 приведены данные о потерях массы в диапазоне 50–600°C в воздушной среде и в аргоне в зависимости от давления деформирования. Видно, что снижение массы практически не зависит от газовой среды, в которой проводили измерения, а барические зависимости имеют экстремальный вид с минимумом при 2.5 ГПа. Выделяющаяся при нагревании смесей вода может реагировать с активными атомами алюминия на свежесформированных поверхностях металлических частиц; в результате такого взаимодействия снизится количество выделяемой воды.

При измерениях в воздушной среде атомы алюминия на поверхности алюминиевых частиц могут реагировать с кислородом воздуха. Но близкие (или совпадающие) барические зависимости для воздушной среды и аргона указывают на то, что такой процесс либо вообще не идет, либо вклад его крайне мал.

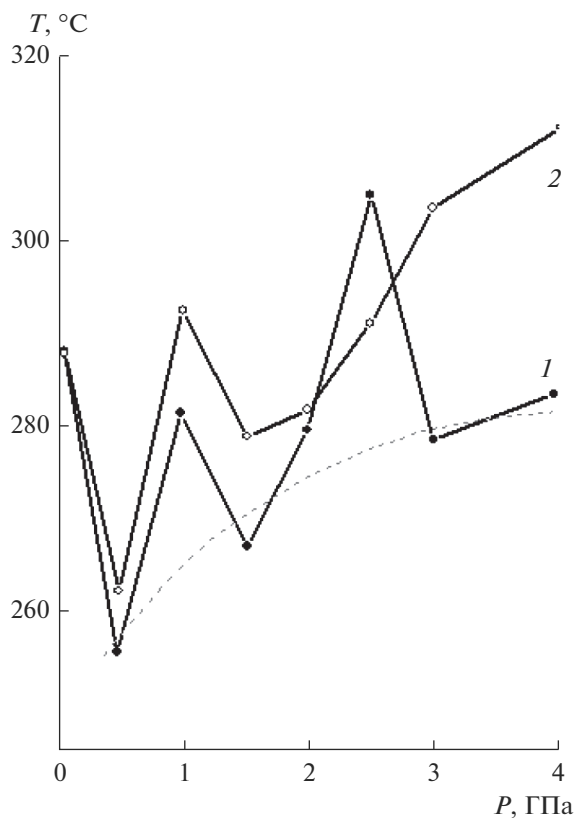


Рис. 3. Барические зависимости температуры  $T_{\max}$  низкотемпературного эндопика для воздушной среды (1) и для аргона (2).

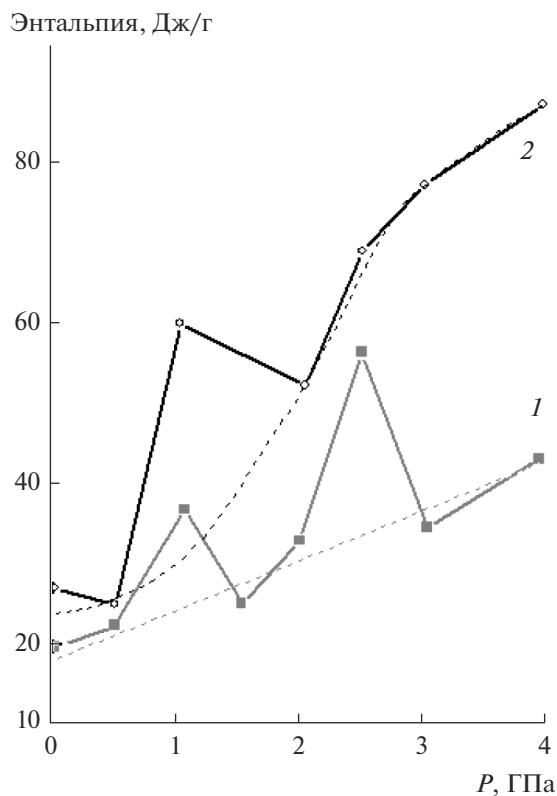


Рис. 4. Барические зависимости энтальпии низкотемпературного эндопика для воздушной среды (1) и для аргона (2).

Взаимодействие алюминия с водой — это химический процесс, протекание которого определяется состоянием наружных электронных оболочек реагентов. Уменьшение количества вылетающей воды свидетельствует об увеличении химической активности компонентов, которая достигает максимального значения после обработки под давлением 2.5 ГПа.

На рис. 3 приведены барические зависимости  $T_{\max}$  низкотемпературного эндопика, полученные для разных газовых сред, которые свидетельствуют о том, что независимо от среды, в которой проводили измерения,  $T_{\max}$  возрастает с увеличением давления обработки. При этом на барической зависимости  $T_{\max}$  для воздушной среды можно выделить два максимума — при 1.0 и 2.5 ГПа, а на зависимости, полученной при измерениях в аргоне — только максимум при 1.0 ГПа.

На рис. 4 приведены барические зависимости энтальпий низкотемпературного эндопроцесса для разных газовых сред. В обоих случаях величины энтальпий возрастают при увеличении давления обработки — эта тенденция в случае измерений в аргоне выражена сильнее. Однако, барические зависимости в обоих случаях имеют не монотонный характер. На зависимости, получен-

ной в воздушной среде, можно выделить два экстремума — максимумы при 1.0 и 2.5 ГПа, а на зависимости, полученной в аргоне — только максимум при 1 ГПа.

Экзопики, скорее всего, описывают процесс разрушения межмолекулярных связей  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$  при нагревании деформированных смесей. Алюминий — металл и инжектирует электроны в диэлектрик —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом на разнородных соприкасающихся поверхностях формируются двойные электрические слои — разнородные поверхности заряжаются противоположными зарядами. В результате этого поверхностные атомы и молекулы, а также атомарные и молекулярные слои ближайшие к поверхности оказываются в зоне действия градиентов электрических полей — это приведет к поляризации электронной структуры атомов и молекул, а в конечном итоге к увеличению их дипольных моментов. При поляризации молекул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  лежащих на поверхности будут поляризоваться и молекулы адсорбированной воды, а это приведет к усилению межмолекулярного взаимодействия  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ . Таким образом, можно заключить, что экстремумы на барических зависимостях энтальпии эндопроцесса в диапазоне 200–400°C описывают изменения в элек-

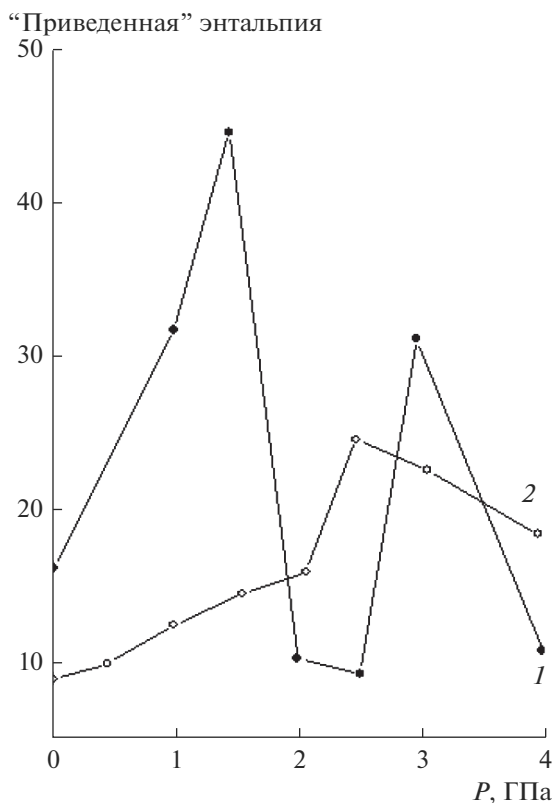


Рис. 5. Барические зависимости "приведенной" энтальпии низкотемпературного эндопроцесса при измерениях в воздушной среде (1) и в аргоне (2).

тронной подсистеме твердых тел, которые проявляются в узких диапазонах давлений, при которых проводили деформирование.

Энтальпиям эндопроцесса в низкотемпературном диапазоне соответствуют разные изменения массы в образцах. Для корректного сравнения энергетических параметров процессов в образцах, обработанных при разных давлениях, целесообразно сравнивать "приведенные" энтальпии — полученные экспериментальные значения энтальпий, отнесенные к соответствующему изменению массы. Результаты такой обработки приведены на рис. 5, которые свидетельствуют о том, что на барической зависимости "приведенной" энтальпии для воздушной среды присутствуют два максимума — при давлении 1.5 и 3.0 ГПа. В то же время на барической зависимости, полученной при измерениях в аргоне, экстремумы не столь очевидны. Можно говорить лишь о немономтонном возрастании "приведенной" энтальпии на барической зависимости в диапазоне 2–3 ГПа.

При нагревании деформированных смесей выше 600°C в воздушной среде регистрировали возрастание массы, связанное с окислением алюминия. Барическая зависимость температуры максимума экзотермического пика, относящегося

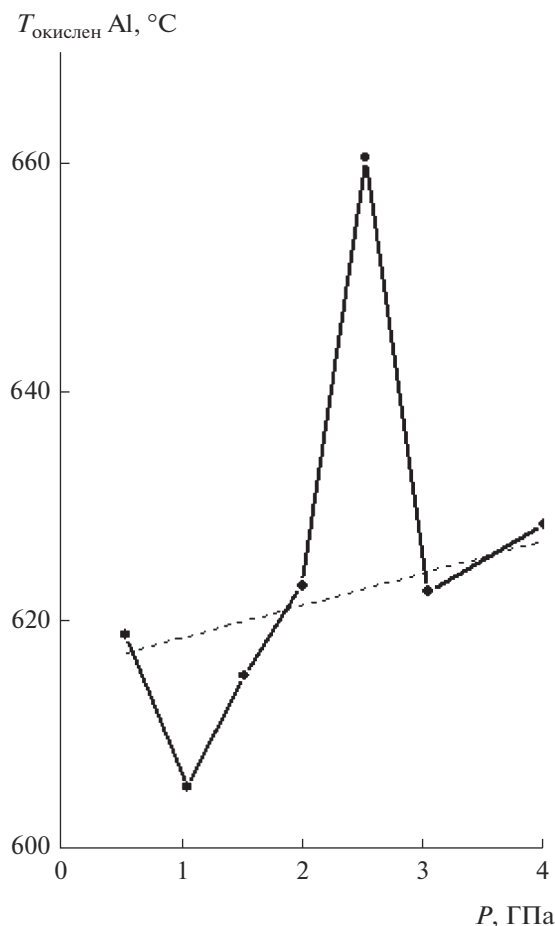


Рис. 6. Барическая зависимость температуры  $T_{\text{окислен}}$  алюминия.

к окислению алюминия, имеет слабо выраженную тенденцию к возрастанию (пунктирная линия на рис. 6). Но, на барической зависимости можно выделить два экстремума — минимум при давлении 1.0 ГПа и максимум при давлении 2.5 ГПа.

Окисление — это химический процесс, который характеризуется количеством образовавшихся новых продуктов и выделившейся при этом энергией. На рис. 7 приведена барическая зависимость приращения массы при окислении алюминия в деформированных смесях, которая имеет экстремальный вид с максимумом при 1.0 ГПа и минимумом при 2.5 ГПа. Увеличение количества образующихся продуктов свидетельствует об увеличении скорости химического процесса, а уменьшение — о снижении скорости реакции.

На рис. 8 приведена барическая зависимость энтальпии экзопроцесса окисления алюминия, на которой присутствуют два экстремума — максимум при давлении 1.0 ГПа и минимум при давлении 2.5 ГПа. Давления экстремумов на рис. 7 и 8 совпадают. Таким образом, увеличение массы в деформированных образцах сопровождается уве-

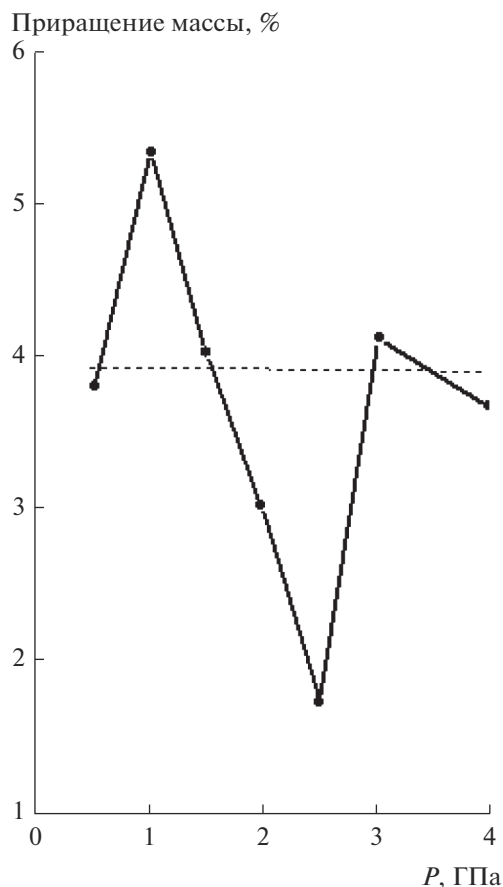


Рис. 7. Барическая зависимость приращения массы при окислении алюминия в деформированных смесях.

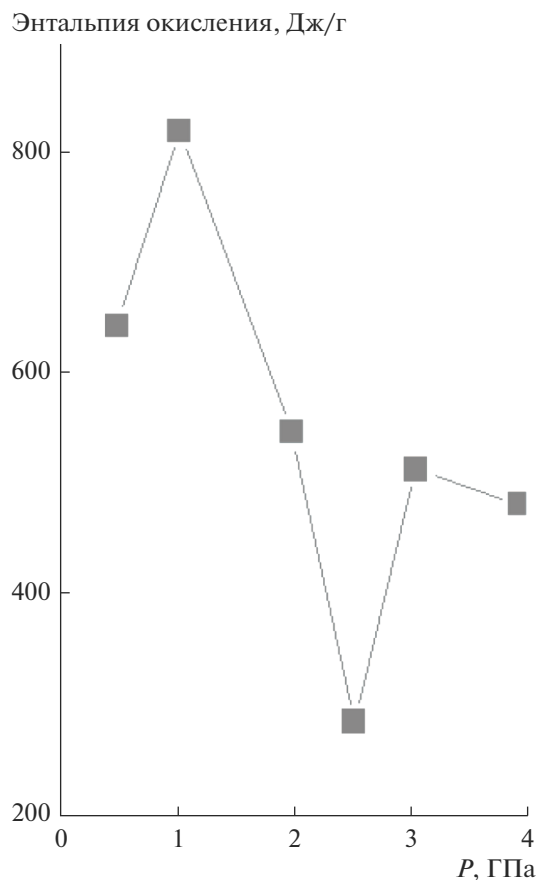


Рис. 8. Барическая зависимость энтальпии окисления алюминия в деформированных смесях.

личением теплового эффекта процесса окисления алюминия, а снижение массы – снижением теплового эффекта.

Экзопроцессам в смесях соответствовали разные изменения массы. Для корректного сравнения параметров тепловых процессов экспериментальные значения энтальпий соотносили с соответствующими изменениями массы (рассчитывали “приведенные” энтальпии). Для исходного алюминия “приведенная” энтальпия составляет  $14900 \text{ Дж г}^{-1}/100\% = 149$ ; для смеси обработанной под давлением 1.0 ГПа “приведенная” энтальпия возрастает до 200, а для смеси обработанной под давлением 2.5 ГПа – снижается до 110. Таким образом, обработка смесей под давлением 1.0 ГПа приводит к активации процесса окисления алюминия, а обработка под давлением 2.5 ГПа – к пассивации. Химическая реакция – это процесс взаимодействия электронных структур реагентов. Поэтому в основе всякого изменения в протекании химической реакции лежат изменения в электронной структуре атомов и молекул, участвующих в химическом процессе.

На основе полученных термограмм можно оценить параметры процесса плавления алюминия в деформированных смесях. Так оказалось, что  $T_{\text{пл}}$  практически не зависит от давления деформирования и газовой среды, в которой проводили измерения.

Энтальпия плавления алюминия в смеси Al–50 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должна составлять  $150 \text{ Дж г}^{-1}$ , но после деформирования под давлением 0.5 ГПа и измерении в воздушной среде она составила  $72 \text{ Дж г}^{-1}$ , а после 4.0 ГПа –  $98 \text{ Дж г}^{-1}$  (рис. 9). Барическая зависимость имеет не монотонный вид с максимумом при 2.5 ГПа, в котором энтальпия достигает  $105 \text{ Дж г}^{-1}$ . На барической зависимости энтальпии плавления алюминия, полученной при измерениях в аргоне, присутствуют два максимума: при давлении 1.0 и 2.5 ГПа. Энтальпия плавления отражает энергию межатомных и межмолекулярных связей в твердом теле. Энергия связи в решетке зависит от строения электронных оболочек атомов меняясь периодически по мере увеличения числа электронов на наружных оболочках. Таким образом, экстремумы на бариче-

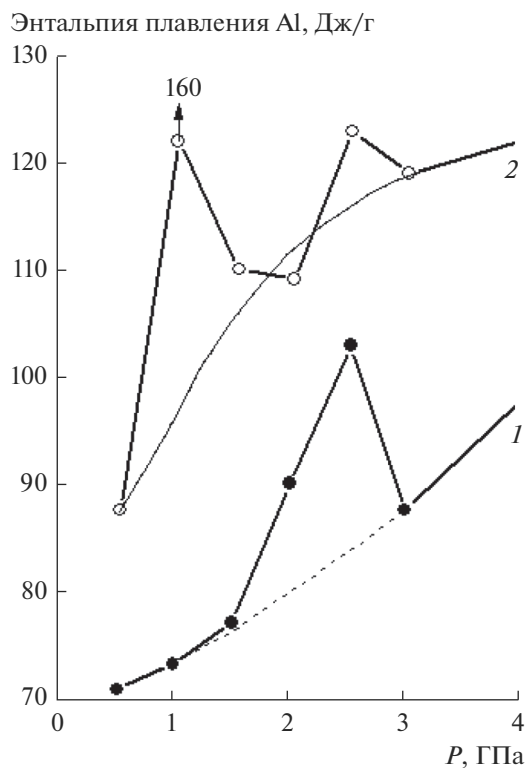


Рис. 9. Барическая зависимость энтальпии плавления алюминия в воздушной среде (1) и в аргоне (2).

ских зависимостях могут отражать изменения электронной структуры компонентов смеси.

Снижение энтальпии плавления алюминия в деформированных смесях после обработки под давлением 0.5 ГПа может быть связано с формированием в образцах большого количества структурных дефектов, которые нарушают межатомное и межмолекулярное взаимодействие, что и приводит к снижению энтальпии плавления. При увеличении давления деформирования количество дефектов увеличивается мало, но зато усиливается инжекция электронов из металлических частиц в диэлектрик ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Инжектированные электроны захватываются структурными ловушками (дефектами) и, таким образом, поляризуют окружающие молекулы оксида алюминия. Количество таких поляризованных состояний при увеличении давления будет возрастать.

На соприкасающихся поверхностях гетерогенных фаз формируются двойные электрические слои — на разнородных поверхностях возникают заряды противоположных знаков. Это будет приводить к возникновению электростатического взаимодействия. При увеличении давления деформирования будет увеличиваться за счет усиления инжекции электронов из металлических частиц в диэлектрик ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и будет расти число поляризованных молекул, то будет возрастать и

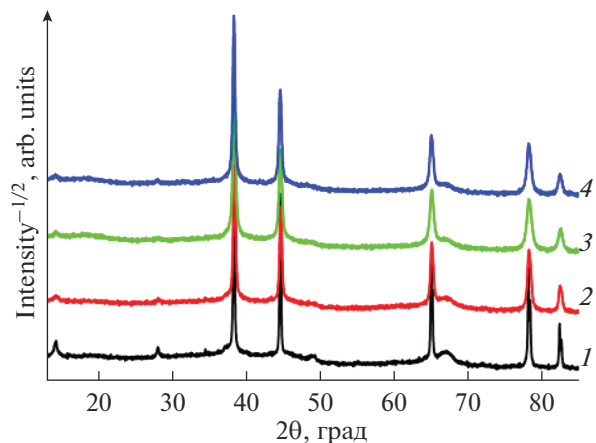


Рис. 10. Дифрактограмма исходной смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и после деформирования под давлением 1 ГПа (2), 2.5 ГПа (3) и 4.0 ГПа (4).

межмолекулярное взаимодействие, а, следовательно, и суммарная энергия связи, и энтальпия плавления.

При пластическом деформировании в твердых телах с разным типом химической связи увеличивается количество структурных дефектов. При рентгеноструктурных исследованиях это проявляется в уширении дифракционных максимумов (рис. 10) и уменьшении размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). На рис. 11 показана снижающаяся барическая зависимость ОКР для алюминия в деформированных смесях, на которой четко проявляется минимум при 1.0 ГПа (увеличение числа структурных дефектов) и максимум при 2.5 ГПа, соответствующий уменьшению числа структурных дефектов. Таким образом, после деформирования под давлением 2.5 ГПа размер ОКР в алюминии достигает  $1150 \text{ \AA}$  — это больше, чем размер ОКР в исходном алюминии.

В работах [11, 12] измеряли напряжения течения многих элементов при давлениях в диапазоне 1–4 ГПа. На основе этих данных в работе [13] установили, что величины напряжений течений изменяются периодически по мере заполнения наружных электронных оболочек атомов — так себя ведут все фундаментальные характеристики элементов (энергия связи в кристалле, химическая активность, энергия ионизации и т.д.) По данным работы [12] 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. Поскольку напряжения течения определяются состоянием наружной электронной оболочки, то изменения на барической зависимости напряжения течения связаны, скорее всего, с перестройкой в электронной структуре алюминия.

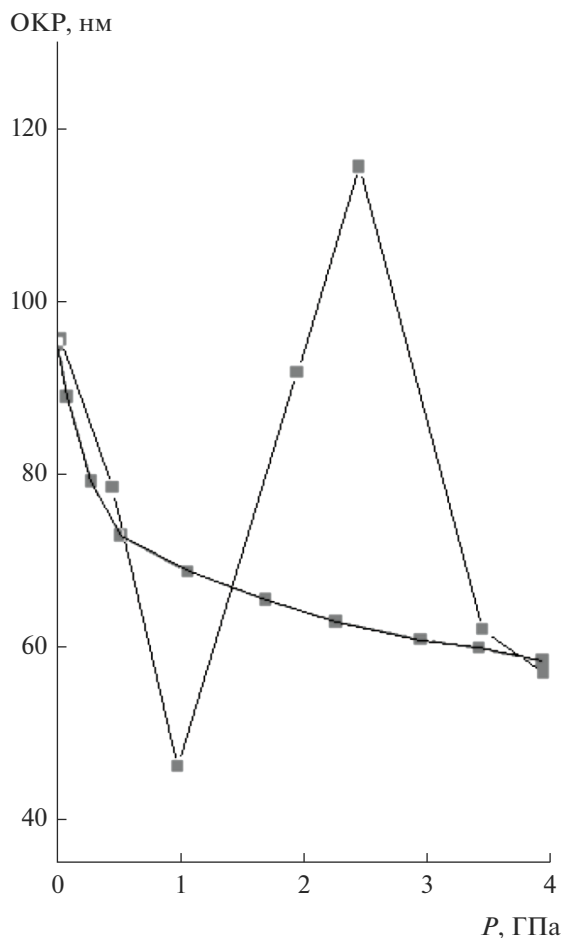


Рис. 11. Барическая зависимость размеров ОКР (нм) для алюминия в деформированных смесях.

Также было отмечено, что при давлении 2.5 ГПа скачкообразно возрастает активационная энергия рекристаллизации высокочистого (99.7%) металлического алюминия [14]. 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 [15, 16], 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 алюми-

ния. Одним из возможных типов такой перестройки является уменьшение выраженности направленности химических связей, свойственной металлическому алюминию при обычных условиях [17].

Давление в 2.5 ГПа, при котором на барических зависимостях энтальпии тепловых процессов достигают экстремальных значений, совпадает с давлением, при котором меняется ход барической зависимости напряжения течения для алюминия. 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

В смесях Al – 50 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подвергнутых пластическому деформированию под давлением 0.5–4.0 ГПа, по данным ДСК при нагревании в диапазоне 30–800°C протекают эндо – и экзотермические процессы. Эндопроцесс при 660°C соответствует плавлению алюминия, эндопроцесс в диапазоне 200–400°C связан с вылетом адсорбированной воды, а экзотермический процесс в диапазоне 500–800°C описывает окисление алюминия кислородом воздуха.

Энтальпия плавления Al в исходной смеси составляет 150 Дж г<sup>-1</sup>, а после деформирования под давлением 0.5 ГПа снижается до 70 Дж г<sup>-1</sup>. По мере увеличения давления деформирования до 4 ГПа энтальпия плавления возрастает до 100 Дж г<sup>-1</sup>. При этом на барической зависимости при давлении 2.5 ГПа присутствует максимум, в котором энтальпия достигает 105 Дж г<sup>-1</sup> – если бы имело место монотонное увеличение энтальпии по мере возрастания давления деформирования, то значение энтальпии составило бы 85 Дж г<sup>-1</sup>.

Немонотонный характер имеет и барическая зависимость размеров ОКР для алюминия в деформированных смесях – на зависимости присутствует минимум при давлении 1.0 ГПа и максимум при давлении 2.5 ГПа.

Важной характеристикой твердых тел при пластическом деформировании под высоким давлением является напряжение течения. Этот параметр зависит от строения наружных электронных оболочек атомов. В случае алюминия линейная барическая зависимость напряжения течения при давлении 2.4 ГПа меняет угол наклона – этот эффект связан с изменениями в электронной подсистеме деформируемого металла. Совпадение давлений экстремумов на барических зависимостях энтальпии плавления и размеров ОКР для алю-



миния в деформированных смесях с давлением, при котором регистрируются изменения на барической зависимости напряжения течения, может означать, что и экстремумы на барических зависимостях деформированных смесей связаны с изменениями в электронной подсистеме алюминия.

Химическая активность атомов определяется строением наружных электронных оболочек. Экстремумы на барических зависимостях энтальпий различных химических процессов в деформированных смесях свидетельствуют об изменениях химической активности компонентов в узком диапазоне давлений, что неизбежно связано с изменениями в электронной подсистеме гетерогенного твердого тела в узком диапазоне давлений. Очевидно, в случае окисления алюминия изменения реакционной способности связаны именно с изменениями в электронной структуре системы алюминий – оксид алюминия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан 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., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. Рентгенографическое исследование металлов после воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций // Журн. физич. химии. 1985. Т. LIX. № 12. С. 3052–3055.
3. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопан Н.С. Стимулированная давлением инъекция электронов в тонкие слои диэлектриков // 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. Стимулированная давлением инъекция носителей заряда из токопроводящих частиц в полимерные диэлектрики и новый подход к созданию электропроводящих композиционных материалов // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1402–1404.
5. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. Термоиницируемые процессы в смесях алюминия с некоторыми органическими кислотами после пластического деформирования под высоким давлением // Журн. физич. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1–9.
6. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. Тепловые процессы в смесях алюминия с некоторыми спиртами после пластического деформирования под высоким давлением // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 4. С. 339–405.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р., Грачев А.В., Ладыгина Т.А. Окисление алюминия в смесях с полиэтиленом после пластического деформирования под высоким давлением // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 52.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. Тепловые процессы в смесях железа с полимерами и низкомолекулярными органическими соединениями после пластического деформирования под высоким давлением // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 374–381.
9. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. Термогравиметрическое и ДСК-исследование смесей алюминия с 20 масс.% низкомолекулярных органических соединений после пластического деформирования под высоким давлением // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 530–538.
10. 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.
11. Bridgman P.W. Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 10. P. 825–847.
12. Bridgman P.W. Shearing phenomena at high pressures, particularly in inorganic compounds // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1937. V. 71. № 9. P. 387–460.
13. Верецагин 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.
14. Barker H.A., Evans T. The influence of hydrostatic pressure on recovery and recrystallization of aluminium // High temperatures – high pressure. 1969. V. 1. P. 465–476.
15. Presnyakova O.V., Zaitsev V.I., Doroshenko N.A. Aluminium polygonisation under high pressure // Phys. Stat. Sol. A. 1979. V. 52. P. 627–633.
16. Presnyakova O.V., Zaitsev V.I., Fomchenko V.A. Evolution of Dislocation Structure of Aluminum during Creep under High Pressure // Phys. Stat. Sol. A. 1980. V. 61. P. 287–293.
17. Ogata S., Li J., Yip S., Ideal Pure Shear Strength of Aluminum and Copper // Science. 2002. V. 298. P. 807–811.