

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С АЛЮМИНИЕМ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. В. А. Жорин¹*, М. Р. Киселев², А. Ю. Шаулов¹, А. В. Грачев¹, 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

Поступила в редакцию 22.11.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Методом ДСК и термогравиметрии исследовали термостимулированные процессы в смесях борной кислоты (БК) с алюминием после пластического деформирования под давлением 0.5–4.0 ГПа. В исходной БК в диапазоне 20–200°C происходит отщепление воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом. В деформированных смесях БК–Al = 50–50 на термограммах ДСК регистрировали эндопроцесс в диапазоне 20–200°C, экзопроцесс в диапазоне 200–550°C, экзопроцесс окисления алюминия при 620°C и эндопроцесс плавления алюминия при 656°C. На барических зависимостях параметров термических процессов в деформированных смесях присутствовали экстремумы при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа, которые связывали с изменениями в электронной структуре алюминия, вызванные воздействием высокого давления. Такие изменения могут сохраняться в деформированных смесях после завершения обработки под давлением и проявляться при нагревании за счет формирования в смесевых образцах двойных электрических слоев.

DOI: 10.31857/S0044185623700213, EDN: SYKQJ

ВВЕДЕНИЕ

При пластическом деформировании под высоким давлением, осуществляемом на аппарате высокого давления типа наковален, степени деформации могут достигать сотен и тысяч раз. При такой обработке в твердых телах с различным типом химической связи формируется большое количество структурных дефектов. В многокомпонентных смесях результате при деформировании формируются протяженные межфазные границы, на которых локализуются высокоактивные атомы и молекулы. При этом на границах разнородных фаз возникают двойные электрические слои (ДЭС). В этом случае приповерхностные атомы и молекулы оказываются в зоне действия градиентов электрических полей. Влияние таких полей на макроскопические свойства материалов мало, если межфазная граница не велика. Но все может измениться, если сформировать протяженную границу, на которой будет находиться большинство атомов и молекул. Поляризация электронной структуры атомов и молекул в ДЭС может привести к существенным изменениям их химической активности. Возможно, именно с этим эффектом связано то, что химические про-

цессы при пластическом деформировании в различных веществах протекают без инициаторов и катализаторов [1–4].

По завершении деформирования и снятии 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 термоинициируемых процессах. Так в работах [5–8] 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.

С другой стороны в [9, 10] при исследовании методом ДСК процессов в смесях алюминия с оксидами и гидроксидами алюминия, было установлено, что экстремумы на барических зависи-

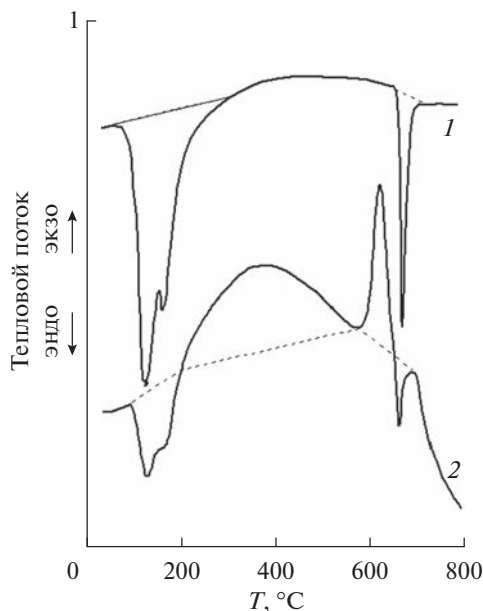


Рис. 1. Термограмма исходной смеси БК-50 мас. % Al (1) и деформированной под давлением 2 ГПа (2).

мостях параметров, описывающих свойства деформированных смесей, могут быть связаны с перестройками в их электронной структуре. Аналогичное заключение было сделано в [11] при исследовании деформированных и оксидируемых смесей Al–Cu разного состава.

Интересным объектом в качестве компонента смесей с алюминием является борная кислота — H_3BO_3 (БК), при нагревании которой происходит отщепление воды [12]. Представляло интерес исследовать тепловые процессы в смесях БК–Al, подвергнутых пластическому деформированию под высоким давлением, при последующем нагревании, имея ввиду, что в деформированных смесях наряду с выделяющейся водой присутствуют частицы Al, на которых в результате обработки под давлением сформировалась высокоактивная свежевскрытая поверхность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования была выбрана борная кислота H_3BO_3 (БК) марки ХЧ и алюминиевый порошок марки АСД8. Смесей порошков БК–Al = 50–50 готовили в ступке. Деформирование исходных компонентов и металлополимерных смесей проводили при комнатной температуре под давлениями 1 и 2 ГПа на наковальнях из каленой стали ХВГ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм, а под давлением 4 ГПа на наковальнях из твердого сплава ВК6. Для анализа выбирали краевую зону образцов шириной 3 мм; толщина образцов в этой зоне составляла 80–100 мкм. Калориметрические измерения в температурном диапазоне 20–250°C проводили

на калориметре Q100 TA INSTRUMENT, а в диапазоне 200–800°C на калориметре Q600 TA INSTRUMENT при скорости нагрева 20 град мин^{−1}; массу образцов варьировали в диапазоне 3–7 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Борная кислота (БК) при нагревании в диапазоне температур 100–150°C теряет одну молекулу воды в реакции $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{HBO}_2$; при этом потеря массы составляет 28.6%. В диапазоне 150–220°C в реакции $2\text{HBO}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{B}_2\text{O}_3$ масса образца снижается еще на 10.6%. Таким образом, в диапазоне 100–220°C снижение массы в образцах составляет 39.2 мас. %. Выделению воды из БК соответствует эндотермический процесс, который на термограмме ДСК описывается двумя перекрывающимися эндопиками с максимумами при 134 и 168°C и суммарной энтальпией 1300 Дж г^{−1}; при этом доминирует эндопик с максимумом при 134°C (рис. 1). Образующийся при нагревании кислоты оксид бора может находиться в кристаллическом или аморфном состоянии. Кристаллическая фаза B_2O_3 плавится при температуре 325–450°C — этому процессу на термограмме ДСК должен соответствовать эндотермический пик. Однако, в диапазоне температур 200–500°C не удалось обнаружить каких-либо тепловых эффектов. Это свидетельствует, скорее всего, о том, что B_2O_3 , образующийся при нагревании борной кислоты, находится в аморфном состоянии.

Деформирование БК под давлением 1–4 ГПа не приводило к изменениям на термограммах. На термограммах исходного и деформированного алюминия присутствовал только эндопик плавления алюминия.

При пластическом деформировании под высоким давлением смесей, содержащих алюминий, частицы металлы будут деформироваться в плоскости течения. При этом на металлических частицах будут формироваться свежевскрытые поверхности с высокоактивными атомами алюминия, которые могут взаимодействовать с компонентами смесей — B_2O_3 и H_2O — уже при деформировании.

На рис. 1 приведена термограмма исходной смеси BN — 50 мас. % Al и смеси после деформирования под давлением 2 ГПа. На термограмме исходной смеси в температурном диапазоне 20–200°C присутствуют два перекрывающихся эндопика с максимумами при 125 и 162°C и суммарной энтальпией 650–700 Дж г^{−1} — этот эндотермический процесс сопровождается снижением массы образца. При температуре 655°C на термограмме присутствует эндопик плавления алюминия с энтальпией 145–150 Дж г^{−1}.

Табличное значение энтальпии плавления алюминия составляет 380 Дж г^{−1}, а на термограмме исходной смеси энтальпия плавления алюминия составляет 300 Дж г^{−1}. Различие в энтальпиях

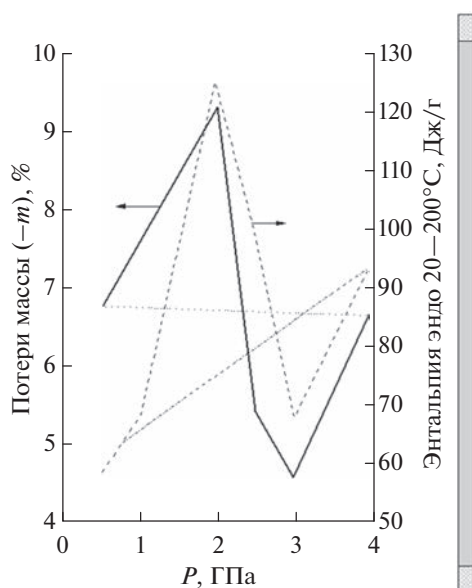


Рис. 2. Барическая зависимость энтальпии и потерь массы ($-m$, %) для эндопроцесса в диапазоне 20–200°C.

может быть связано с оксидной пленкой на поверхности алюминиевых частиц; в этом случае содержание оксида в исходном алюминии может достигать 23 мас. % — это означает, что в исходной смеси почти 12 мас. % алюминия находятся в связанном состоянии.

На термограмме смеси деформированной под давлением 2 ГПа (рис. 1) наряду с эндотермическим процессом выделения воды и плавления алюминия присутствует экзотермический пик в широком температурном диапазоне (200–550°C), сопровождающийся снижением массы, а также экзотермический пик с максимумом при 617 Дж г⁻¹, соответствующий окислению алюминия и сопровождающийся увеличением массы.

На рис. 2 приведены барические зависимости энтальпии эндопроцесса выделения воды и снижения массы образцов в деформированных смесях — обе зависимости имеют экстремальный вид. В деформированных смесях меняется не только энтальпия эндопроцесса, но и количество вылетающей воды. Для более корректного сравнения данных для смесей обработанных при разных давлениях рассчитывали “приведенные энтальпии” ($\Delta H_{\text{прив}}$) — экспериментальные значения энтальпий относили к соответствующему снижению массы. На рис. 3 показана барическая зависимость $\Delta H_{\text{прив}}$, которая имеет ярко выраженный экстремальный характер с минимумом при давлении 1.0 ГПа и максимумом при давлении 2.5 ГПа. В исходной БК $\Delta H_{\text{прив}}$ составляет 33, а в смеси деформированной под давлением 1 ГПа регистрировали почти 4-х кратное снижение приведенной энтальпии — до 8.3; это означает, что обработка под давлением снижает энергию, необходимую

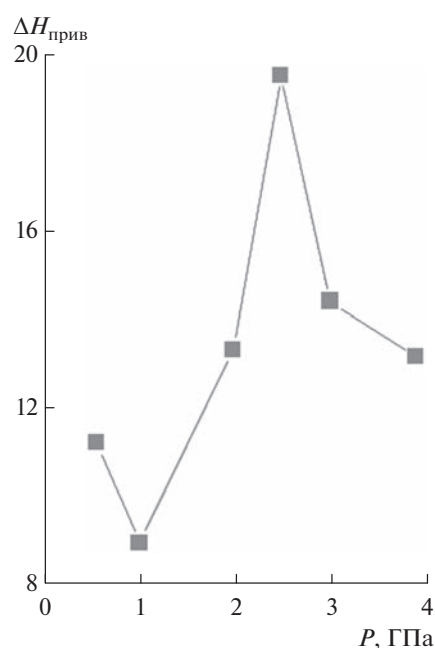


Рис. 3. Барическая зависимость приведенной энтальпии ($\Delta H_{\text{прив}}$) для эндопроцесса в диапазоне 20–200°C.

для отщепления воды в молекуле БК. Увеличение давления обработки приводит к увеличению $\Delta H_{\text{прив}}$ и при давлении деформирования 4 ГПа она составила 13. Таким образом, деформирование под высоким давлением существенно — в 1.6–4 раза — снижает энтальпию эндопроцесса отщепления воды в БК. Это может быть связано с ослаблением энергии межмолекулярного взаимодействия в молекулах кислоты.

В температурном диапазоне 200–500°C в деформированных смесях протекает экзотермический процесс; при этом в образцах регистрировали снижение массы. Барические зависимости энтальпии экзопроцесса и снижения массы, приведенные на рис. 4, имеют немонотонный вид. На рис. 5 приведен барическая зависимость приведенной энтальпии экзопроцесса, которая имеет тенденцию к снижению по мере увеличения давления деформирования. В то же время на зависимости присутствуют два минимума — при давлении 1.0 ГПа и при давлении 2.5 ГПа.

Экзотермические эффекты сопровождают процессы образования новых связей в веществе: при кристаллизации тепловые процессы протекают без изменения массы образцов, а химические процессы могут протекать как без изменения массы, так и с изменением. Установленный экзопроцесс, скорее всего, связан с взаимодействием алюминия с молекулами выделяющейся воды (этот процесс должен сопровождаться выделением водорода), а основные потери массы должны быть связаны с вылетом воды.

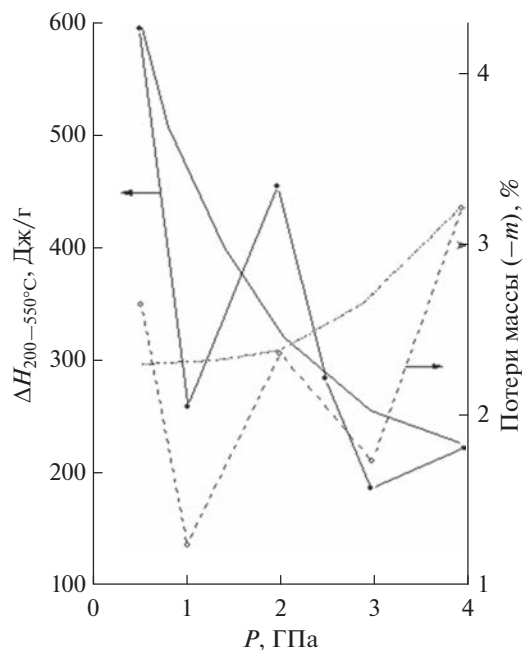


Рис. 4. Барическая зависимость энтальпии экзопроцесса (1) и потери массы (2) в диапазоне 200–550°C.

На рис. 6 приведены барические зависимости параметров экзопроцесса при 617°C, описывающего окисление алюминия; и в случае этого химического процесса барические зависимости имеют экстремальный вид. На рис. 7 показана барическая зависимость $\Delta H_{\text{прив}}$, на которой можно выделить два экстремума — минимум при давлении 1.0 ГПа и максимум при давлении 2.5 ГПа.

Табличное значение энтальпии окисления алюминия составляет 16.4 кДж г⁻¹ ($\Delta H_{\text{прив}} = 164$), а для смеси деформированной под давлением 2.5 ГПа $\Delta H_{\text{прив}}$ составило 350 — это означает, что энтальпия окисления в таком образце может достигать 34.9 кДж г⁻¹. В то же время после деформирования под давлением 1 ГПа значение $\Delta H_{\text{прив}}$ составило 100; в этом случае энтальпия окисления составит 10 кДж г⁻¹.

В T -диапазоне 100–500°C происходит уменьшение массы деформированных образцов, связанное с вылетом воды, образующейся при термическом разложении БК. Барическая зависимость суммарного снижения массы в этом T -диапазоне, представленная на рис. 8, имеет экстремальный вид — при общей тенденции к снижению количества вылетающей воды с увеличением давления обработки на зависимости при давлении 1 ГПа можно выделить минимум, а при давлении 2 ГПа — максимум.

Представленные на рис. 8 данные позволяют оценить количество продуктов, образовавшихся во время пластического деформирования. Так после деформирования под давлением 1 ГПа количество новых продуктов, не разлагающихся

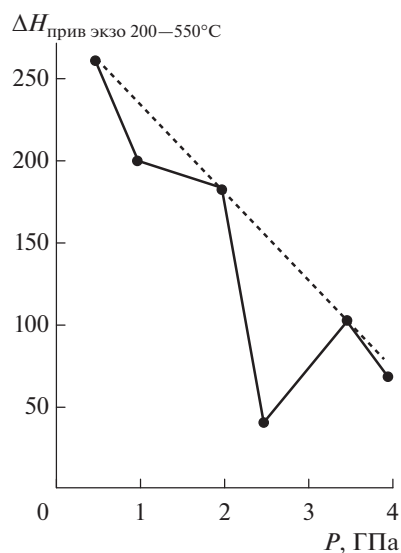


Рис. 5. Барическая зависимость приведенной энтальпии для экзопроцесса в диапазоне 200–550°C.

при нагревании, составляет 11.5%, а после деформирования под давлением 4 ГПа — 13.5% в то же время в диапазоне 1–3 ГПа количество новых продуктов составляет лишь 7.5%. Таким образом, увеличение давления деформирования приводит к увеличению химической активности компонентов в смесях во время деформирования. Однако, в диапазоне давлений 1–3 ГПа происходит резкое снижение химической активности.

Разложение БК с выделением воды, экзопроцесс в диапазоне 200–550°C, окисление алюминия — химические процессы, протекание которых зависит от состояния электронной структуры атомов и молекул, участвующих в процессах. Немонотонное изменение параметров термостимулированных процессов в деформированных смесях свидетельствуют о перестройках в электронной подсистеме компонентов смесей в результате пластического деформирования под высоким давлением.

На термограммах деформированных смесей присутствовал эндотермический пик плавления алюминия с максимумом при 653–658°C. После деформирования под давлением 0.5 ГПа энтальпия плавления составила 20 Дж г⁻¹, а после деформирования под давлением 4.0 ГПа — 15.0 Дж г⁻¹.

Одной из основных характеристик твердого тела, подвергаемого пластическому деформированию, является напряжение течения — усилие, которое необходимо для перехода от упругой деформации к пластической и поддержания постоянной скорости деформирования. В работах [13, 14] были измерены напряжение течения для многих элементов периодической таблицы. Оказалось, что величины напряжений течения изменяются периодически по мере заполнения наружных электронных оболочек [15]. Точно также

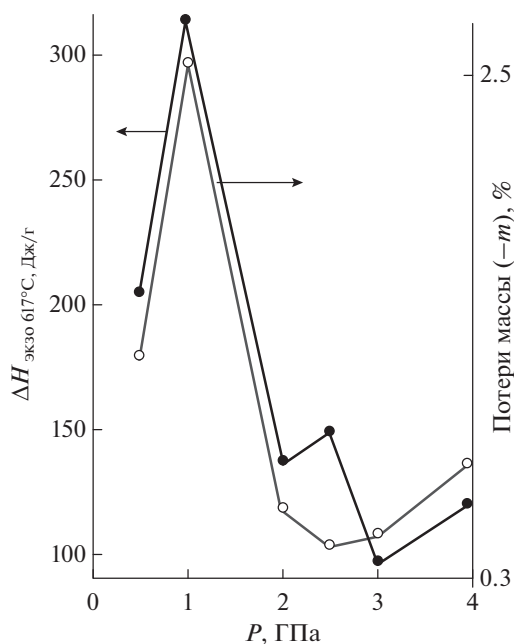


Рис. 6. Барическая зависимость энтальпии ($\Delta H_{\text{экзо 617}^\circ\text{C}}$) и приращения массы (+m, %) для экзопроцесса окисления алюминия.

ведет себя энергия связи в решетке, температура плавления, химическая активность элементов и т.д. В работе [14] было установлено, что в случае Li, Be, B, C на барических зависимостях в узком диапазоне давлений происходит резкое изменение угла наклона зависимости к оси абсцисс — образуется излом. Величина давления излома возрастает в данном ряду элементов по мере увеличения заселенности наружной оболочки. Такие изломы связывали с полиморфными переходами, а для некоторых элементов предположили, что изломы связаны с электронными переходами. Аналогичный излом присутствует при давлении 2.5 ГПа на барической зависимости напряжения течения для алюминия, что свидетельствует о перестройке при этом давлении электронной структуры металла.

Характеристики исследованных в данной работе процессов принимали экстремальные значения не только при давлении 2.5 ГПа, но и при давлении 1.0 ГПа. В работах [13, 14] измерения напряжений течения проводили при давлениях 1 ГПа и выше, а диапазон давлений ниже 1 Па не исследовали. Экстремумы на барических зависимостях характеристик исследованных процессов при давлении 1 ГПа свидетельствуют о том, что в алюминии и при давлении 1 ГПа протекает процесс перестройки электронной структуры.

На границе раздела разнородных фаз всегда формируются двойные электрические слои. В нашем случае это связано с инъекцией электронов из алюминия в кислоту. Инжекция электронов усиливается под действием высокого давления и, конечно, зависит от состояния электронной под-

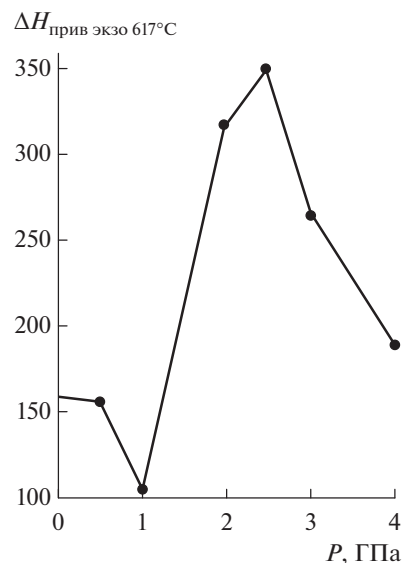


Рис. 7. Барическая зависимость приведенной энтальпии ($\Delta H_{\text{прив}}$) для экзопроцесса окисления алюминия.

системы в деформируемом алюминии; при этом часть инжектированных электронов будет захвачена структурными дефектами, число которых возрастает в процессе пластического деформирования. Естественно предположить, что различия в свойствах электронной подсистемы алюминия ниже и выше давлений 1.0 и 2.5 ГПа отразятся на свойствах двойных электрических слоев, формируемых во время деформирования. При снятии давления часть изменений в образцах, вызванных воздействием высокого давления и сдвиговых деформаций, отрелаксирует, а часть останется; например, протяженная межфазная граница и структурные дефекты с захваченными электронами.

Предельные значения на экстремальных барических зависимостях энтальпии тепловых процессов в деформированных смесях достигаются при давлениях, при которых в алюминии происходит перестройка электронной подсистемы. Можно предположить, что связь между такой перестройкой и химическими процессами в деформированных смесях при нагревании, осуществляется через двойные электрические слои, формируемые при деформировании ниже и выше давлений 1.0 и 2.5 ГПа, и сохраняющие различия в свойствах при снятии давления.

В исходной смеси БК—Al = 50—50 количество воды, которое может выделяться при термическом разложении БК составляет 19%. Но, оказалось, что суммарное количество воды, выделяющееся в диапазоне 20—400°C, всегда меньше 19% и зависит немонотонно от давления деформирования (рис. 8). Минимальное количество воды вылетает после деформирования под давлением 1 и 3 ГПа, а максимальное после деформирования под давлением 2 ГПа.

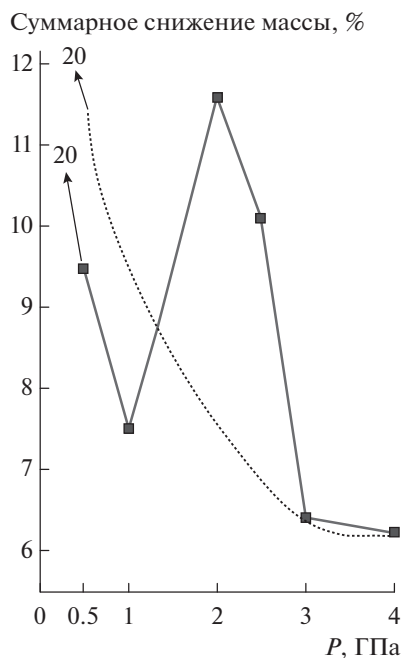


Рис. 8. Бариическая зависимость суммарного снижения массы в деформированных смесях БК–Al.

При пластическом деформировании на металлических частицах образуются свежескрытые поверхности с высокоактивными атомами алюминия, которые могут прореагировать с выделяющимися молекулами воды. Именно с этим процессом, скорее всего, связан неполный вылет воды из деформированных образцов.

Количество не улетевшей воды в смеси, обработанной под давлением 1 ГПа, составляет 9.5%, а в деформированной под давлением 3 ГПа – 12.5%. В этих образцах количество алюминия, которое может вступить во взаимодействие с водой, составит 9–12%.

Процесс окисления алюминия сопровождается выделением большого количества энергии. При окислении 11–13% алюминия должно бы выделиться 1700–1800 Дж г⁻¹, то есть экзоэффект окисления алюминия перекрыл бы эндоэффект вылета воды (58 Дж г⁻¹). Тот факт, что на термограмме деформированной смеси в температурном диапазоне 20–200°C отсутствует экзоэффект, связанный с окислением алюминия, указывает на то, что взаимодействие выделяющейся воды с алюминием происходит, скорее всего, уже во время деформирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исходной БК при нагревании в температурном диапазоне 20–200°C протекает эндотермический процесс с потерей двух молекул воды. В смеси БК–50 мас. % Al протекают несколько тепловых процессов: эндопроцесс в температурном диапазоне 20–200°C, сопровождающийся поте-

рями массы и связанный с вылетом воды, образовавшейся в результате термического разложения БК; экзопроцесс в диапазоне 200–550°C протекающий с потерями массы и связанный, скорее всего, с превращениями образующегося НВ₂O₂; экзопроцесс окисления алюминия при 620°C и эндопроцесс плавления алюминия при 655°C. На бариических зависимостях параметров химических процессов (разложение БК, экзопроцесс в диапазоне 200–550°C, окисление алюминия) присутствуют экстремумы – максимумы и минимумы – при давлениях 1.0 и 2.5 ГПа. Немонотонное изменение параметров химических процессов на бариических зависимостях свидетельствуют об изменении электронной структуры компонентов смеси. Скорее всего, это связано с перестройкой в электронной подсистеме алюминия, возникающей во время пластического деформирования под высоким давлением и сохраняющейся при завершении обработки под давлением.

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. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ширяев А.А., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 45–53.
10. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ширяев А.А., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 398–406.
11. Жорин В.А., Киселев М.Р., Бардышев И.И., Высоцкий В.В., Смирнов С.Е., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 279–288.
12. Жорин В.А., Киселев М.Р., Грачев А.В., Бычков В.Ю., Авраменко Н.В., Парфенова А.М., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 583–593.
13. Bridgman P.W. // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 10. P. 825–847.
14. Bridgman P.W. // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1937. V. 71. № 9. P. 387–460.
15. Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В. // Физика металлов и металловедение. 1957. Т. 5. № 1(3). С. 171–173.