

УДК 541.64

ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СМЕСЯХ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В. А. Жорин¹, М. Р. Киселёв², А. В. Грачёв¹, Т. А. Ладыгина¹¹Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, vzhorin@mail.ru²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва
kisselev@phych.ac.ru

Смеси порошков полиэтилена низкой плотности и алюминия при весовом соотношении компонентов 20 ÷ 80 % подвергали пластическому деформированию под давлением 1 и 4 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена. Методом термогравиметрии исследовали изменение массы в деформированных смесях в диапазоне температур 30 ÷ 800 °С. В диапазоне 30 ÷ 450 °С происходило снижение массы, связанное с разложением полимера, которое всегда было меньше содержания полимера в смесях. Это может быть связано с образованием термостойких продуктов при взаимодействии алюминия с продуктами разложения полимера. В диапазоне 450 ÷ 800 °С регистрировали увеличение массы образцов, связанное с окислением и азотированием алюминия. Изменение массы зависело от величины деформации и давления деформирования. Для разделения процессов окисления и азотирования термогравиметрические измерения проводили в воздушной среде, в азоте и аргоне. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы тепловые эффекты при взаимодействии алюминия как с продуктами разложения полимера, так и с кислородом и азотом.

Ключевые слова: высокое давление, пластическая деформация, полиэтилен, металлополимерные смеси, термогравиметрический анализ, окисление алюминия.

DOI 10.15372/FGV20180108

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что свежевскрытая поверхность алюминия обладает высокой химической активностью, но на воздухе быстро пассивируется, покрываясь прочной оксидной пленкой. Одним из способов получения высокоактивной поверхности алюминия является распыление расплава в инертной среде и получение ультрадисперсных порошков с большой свободной поверхностью. Однако получаемые порошки настолько активны, что сгорают при контакте с воздухом. В настоящее время при получении ультрадисперсных порошков алюминия образующаяся активная поверхность подвергается пассивации. Одним из способов пассивирования является покрытие частиц различными органическими компонентами, препятствующими взаимодействию активных атомов алюминия с атмосферным кислородом; для этого используют как низкомолекулярные вещества, так и полимеры.

Эффективным методом создания свежевскрытых поверхностей в твердых телах различной химической природы является пластическое деформирование под высоким давлением на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. По данным работ [1, 2] размер зерна в металлах после деформирования под давлением 7 ГПа составляет 50 ÷ 100 нм. При уменьшении размера частиц алюминия с 30 до 3 нм количество атомов на поверхности возрастает с 6 до 47 % [3]. Пластическое деформирование под высоким давлением гетерогенных смесей приводит к уменьшению размеров индивидуальных частиц, образованию свежевскрытых поверхностей и формированию протяженной межфазной границы. Свежевскрытую поверхность алюминия можно создать при пластическом деформировании под высоким давлением смесей металл — полимер. В этом случае сформируется плотный межфазовый контакт, а полимерная фаза будет препятствовать доступу кислорода к поверхности алюминия. Можно рассчитывать на то, что высокая активность атомов алюминия проявит-

ся уже при обработке под давлением, а также при последующем нагревании деформированных смесей. Так, в работах [4, 5] регистрировали интенсивное энерговыделение в смесях Al — тефлон, подвергнутых предварительной обработке в механическом активаторе.

Представляет интерес исследовать термoinицируемые процессы в смесях порошкообразного алюминия и полиэтилена, подвергнутых пластическому деформированию под высоким давлением. В результате такой обработки частицы металла с образовавшейся свежескрытой поверхностью будут находиться в окружении полимера, защищающего частицы от контакта с атмосферным кислородом. Можно ожидать, что при нагревании деформированных металлополимерных смесей на начальном этапе произойдет разложение полимера с образованием высокоактивных продуктов, которые могут вступить во взаимодействие с активными атомами алюминия на свежескрытых поверхностях. Образующиеся продукты также могут оказать влияние на поведение алюминия в высокотемпературной области окисления алюминия. В данной работе поведение металлополимерных смесей исследовали методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве объектов исследования выбраны порошкообразный полиэтилен низкой плотности ГОСТ 16303-80 с размером частиц $10 \div 30$ мкм и температурой плавления $T_{пл} = 110$ °С, а также порошкообразный алюминий марки АСД-8 с размером частиц $0.7 \div 1.0$ мкм. Смеси исходных компонентов необходимого состава перемешивали в ступке. Деформирование исходных компонентов и металлополимерных смесей проводили при комнатной температуре под давлением 1 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 $80 \div 100$ мкм. Изменение массы образцов при нагревании изучали на приборе Q500 TA INSTRUMENT в диапазоне температуры $25 \div 800$ °С в воздушной среде; отдельные измерения были проведены в аргоне и в азоте. Массу образцов варьировали от 5 до 15 мг. Калориметрические измерения проводили на ка-

лориметре Q600 TA INSTRUMENT при скорости нагревания 20 °С/мин; масса образцов варьировалась в диапазоне $3 \div 5$ мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные смеси алюминия с полиэтиленом (ПЭ) имели серый цвет, который определялся цветом оксидной пленки на поверхности частиц алюминия. После обработки под давлением образцы были черного цвета, что может быть связано с частичной карбонизацией полимерного компонента в процессе деформирования. Образцы смесей алюминий — полимер в соотношении 1 : 1 сразу после завершения обработки под давлением издавали резкий неприятный запах. Будучи залиты водой, частицы образца сразу покрывались газовыми пузырьками и всплывали; при интенсивном взбалтывании стеклянной палочкой частицы опускались на дно пробирки. Через $1 \div 2$ мин на частицах опять появлялись мелкие пузырьки газа и частицы поднимались на поверхность. При этом отчетливо ощущался резкий неприятный запах. Такое поведение наблюдали в течение $30 \div 40$ мин.

Для исходных металлополимерных смесей в диапазоне температуры от комнатной до $450 \div 500$ °С регистрировали снижение массы Δm , связанное с разложением полимера; уменьшение массы в этом случае соответствовало содержанию полимера в смесях. При дальнейшем повышении температуры до $T = 800$ °С масса возрастала на $0.3 \div 0.6$ %, что связано с окислением алюминия кислородом воздуха (рис. 1). Малый прирост массы в этом температурном диапазоне обусловлен, скорее всего, наличием оксидной пленки на поверхности частиц, препятствующей взаимодействию алюминия с воздухом. Интенсивное окисление алюминиевого порошка происходит при $T = 1000$ °С [6], и при этом частицы дробятся до размера $3 \div 20$ нм [7].

При нагревании пассивированных порошков алюминия их масса сначала снижается за счет разложения пассивирующего вещества, а затем возрастает за счет взаимодействия алюминия с кислородом и азотом воздуха [8]. Температура начала окисления алюминия зависит от размера металлических частиц. Так, при размере частиц 9 мкм окисление протекает при $T = 820$ °С, а при размере 80 мкм — при $T = 920$ °С; уменьшение размера до $0.13 \div 0.28$ мкм

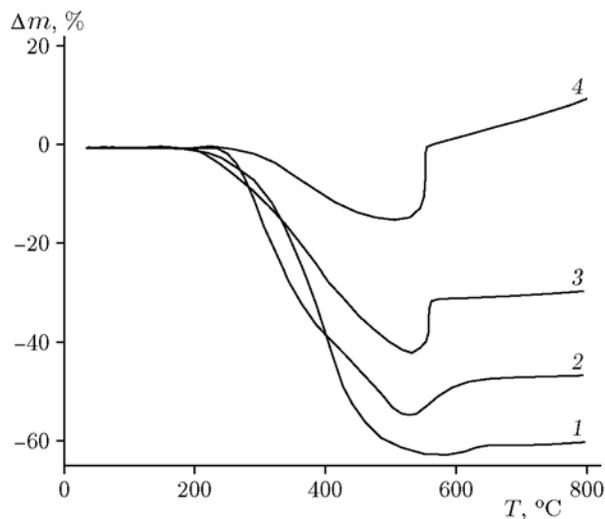


Рис. 1. Изменение массы при нагревании смесей ПЭ — Al:

1 — исходная смесь с 35 % алюминия, 2, 3, 4 — смеси с содержанием алюминия соответственно 35, 50, 80 %, деформированные под давлением 1 ГПа

снижает температуру горения до $540 \div 560$ °С [9, 10].

В деформированных смесях изменение массы проходило в двух температурных диапазонах. В диапазоне от комнатной температуры до $450 \div 500$ °С снижение массы связано с разложением полимера, при этом снижение всегда было меньше количества содержащегося в них полимера. Это свидетельствует об образовании термостойких продуктов, которые могут образовываться как при взаимодействии атомов алюминия с продуктами разложения полимера, так и при взаимодействии алюминия с кислородом и азотом воздуха. Таким образом, чем меньше снижение массы в этом температурном диапазоне, тем больше образуется термостойких продуктов.

В диапазоне $T = 500 \div 800$ °С возрастание массы проходило в два этапа и зависело от содержания алюминия. В смесях, деформированных под давлением 1 ГПа и содержавших до 40 % алюминия, в диапазоне $T = 500 \div 540$ °С наблюдалось плавное возрастание массы на $6 \div 8$ %; при более высоких концентрациях алюминия масса образцов увеличивалась скачкообразно, достигая $12 \div 14$ % после деформирования под давлением 1 ГПа и $18 \div 20$ % при давлении 4 ГПа. В диапазоне $T = 550 \div 800$ °С возрастание массы происходило медленно. Так, в смесях, содержавших алюминия 50 % и менее,

прирост массы не превышал 2 % и не зависел от давления обработки. В образцах, содержавших алюминия 80 % и более, возрастание массы составило $5 \div 6$ % после деформирования под давлением 1 ГПа и $8 \div 10$ % при давлении 4 ГПа (см. рис. 1).

Все описанные выше результаты получены при максимальном угле поворота наковален — $\alpha = 500$ град. В то же время интересно исследовать вопрос о том, как наблюдаемые эффекты зависят от величины пластической деформации (угла поворота наковален). С этой целью смеси ПЭ + 80 % Al деформировали под давлением 4 ГПа, варьируя углы поворота наковален (давление 4 ГПа выбрано потому, что при этом давлении эффекты проявляются в наибольшей степени). Оказалось, что количество продуктов, вылетающих при разложении полимера, снижается при увеличении степени деформации (рис. 2). Это означает, что по мере увеличения угла поворота наковален количество термостойких продуктов, образующихся в смесевых образцах, возрастает. Этот эффект может быть частично связан с тем, что химические процессы, приводящие к образованию термостойких продуктов, протекают в смесях не только при нагревании деформированных смесей, но уже при обработке под давлением, а в таком случае суммарная глубина протекания процесса увеличивается с ростом степени де-

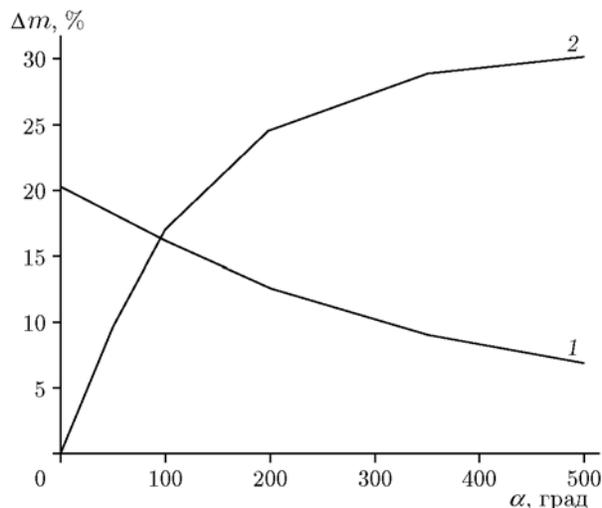


Рис. 2. Снижение массы при нагревании при $T = 400 \div 450$ °С (1) и возрастание массы в диапазоне $T = 550 \div 800$ °С (2) в зависимости от угла поворота наковален в смесях ПЭ + 80 % Al, деформированных под давлением 4 ГПа

Таблица 1

Уменьшение массы при разложении полимерной фазы и ее увеличение при окислении в смесях ПЭ + 80 % Al с частицами разных размеров после деформирования под давлением

Образец	Исходные		1 ГПа		4 ГПа	
	$-m$, %	$+m$, %	$-m$, %	$+m$, %	$-m$, %	$+m$, %
Опилки	20.0	1.3	17.8 (2.2)	6.6	1.8 (18.2)	31.8
Порошок АСД	20.0	0.8	15.5 (4.5)	17.7	6.1 (13.9)	30.2
Наноккомпозит	18.6	29.1	14.7 (5.3)	19.7	9.2 (10.8)	22.4

Примечание. В скобках указано количество образовавшихся термостойких продуктов.

формации (угла поворота наковален) [6].

Эффект возрастания массы образцов в диапазоне $T = 500 \div 800$ °С усиливается по мере увеличения степени деформации, что, по видимому, связано с увеличением активной поверхности на частицах алюминия. Этот эффект имеет явную тенденцию к вырождению при углах поворота наковален более 300 град (см. рис. 2).

Интересно отметить, что суммарное количество образующихся термостойких продуктов при $T \leq 400$ °С и увеличение массы в высокотемпературном диапазоне за счет окисления алюминия монотонно возрастают. Получается так, что чем больше образуется термостойких продуктов в низкотемпературной области, тем больше образуется продуктов в высокотемпературной.

Размер свободной поверхности зависит от размера металлических частиц. Тот факт, что параметры процессов в обоих температурных диапазонах приходят к насыщению, может означать, что размер частиц алюминия сначала уменьшается, а затем, достигая некоторого предельного значения, практически перестает меняться.

В работах [10–12] было установлено, что при нагревании высокодисперсных порошков алюминия увеличение массы образцов в диапазоне $T = 500 \div 600$ °С связано с окислением, а при более высоких температурах — с азотированием, т. е. взаимодействием алюминия с атмосферным азотом. Основываясь на этих данных, можно предположить, что скачкообразное увеличение массы в деформированных смесях (см. рис. 1) связано с окислением алюминия, а медленное возрастание в диапазоне $T \leq 800$ °С — с азотированием.

Активность металлических порошков при окислении зависит от размера частиц. Порош-

кообразные металлы с размером частиц менее 1 мкм по своим свойствам резко отличаются от обычных порошков. Используемый в данной работе алюминиевый порошок даже при нагревании до 600 °С не проявлял активности ни сам по себе, ни в исходных смесях с полимером. Но после деформирования металлополимерных смесей ситуация резко менялась. В этой связи представляло интерес сравнить результаты обработки под давлением смесей ПЭ с порошками алюминия разной дисперсности. Для этой цели с помощью напильника получали алюминиевые опилки с размером частиц 100 ÷ 600 мкм. Использовали также композит, содержащий 82 % алюминиевых наноразмерных частиц (термограмма исходного композита повторяла термограмму деформированной смеси ПЭ + 80 % Al — присутствовало характерное скачкообразное увеличение массы в диапазоне $T = 500 \div 550$ °С, связанное с окислением алюминия).

В табл. 1 приведены параметры температурных зависимостей изменения массы в смесях ПЭ + 80 % Al с разным размером металлических частиц после деформирования под давлением 1 и 4 ГПа.

В исходных смесях с опилками и порошком АСД снижение массы ($-m$) при разложении полимера соответствовало содержанию в них полимера; возрастание массы ($+m$) при окислении в этих смесях было мало, что соответствует поведению крупнодисперсных порошков алюминия, покрытых оксидной пленкой. В исходном наноккомпозите потеря массы была несколько меньше, чем содержание полимерной фазы, а возрастание массы в высокотемпературном диапазоне составило 29.1 % — такое поведение характерно для пассивированных ультрадисперсных порошков.

При деформировании под давлением 1 ГПа

потери массы во всех смесях были незначительными. Увеличение давления деформирования до 4 ГПа во всех смесях привело к сильному снижению потерь массы — увеличению количества образовавшихся термостойких продуктов. В смесях с опилками количество новых продуктов увеличивалось в 8.3 раза, с порошком АСД — в 3.1 раза, а в нанокompозите — в 2 раза.

При деформировании под давлением 1 ГПа активность алюминия существенно повышалась в диапазоне $T = 500 \div 800$ °С: в смесях с опилками и порошком АСД зарегистрирован прирост массы соответственно в 5 и 22 раза больше по сравнению с исходной смесью, а в случае нанокompозита, наоборот, снижение в 1.5 раза. Увеличение давления деформирования до 4 ГПа приводило во всех смесях к увеличению прироста массы. Но если в смесях с опилками прирост составлял 4.8 раза, то в смесях с порошком АСД и в композите — лишь 1.7 и 1.1 раза соответственно.

Из данных табл. 1 видно, что при разных давлениях деформирования прирост массы в различных деформированных смесях повышается с увеличением содержания в смесях термостойких продуктов, образовавшихся в низкотемпературном диапазоне.

Таким образом, увеличение давления обработки приводило как к усилению химического взаимодействия алюминия с полимерной фазой при $T \leq 400$ °С, так и к усилению взаимодействия алюминия с воздушной средой при нагревании деформированных металлополимерных смесей выше 500 °С.

Как видно из полученных данных (см. табл. 1), степень влияния давления на химические процессы, протекающие как в низкотемпературной области, так и в высокотемпературной при $T > 500$ °С, была различной. Ускоряющее влияние давления деформирования наиболее сильно проявилось в низкотемпературной области, а в высокотемпературной степень такого влияния была ниже в 1.7 ÷ 1.8 раза. В обоих температурных диапазонах влияние давления в большей степени касалось смесей с опилками и в меньшей степени — смесей с порошком АСД и нанокompозита.

Химическое взаимодействие полимера с атомами алюминия на свежесформированной поверхности частиц алюминия протекает непосредственно при деформировании. При нагревании деформированных смесей до 400 °С с

атомами алюминия взаимодействуют как полимерная матрица, так и продукты термического разложения полимера. На этих двух стадиях идет образование термостойких продуктов, но разделить влияние каждой стадии на образование новых продуктов не представляется возможным. При $T > 500$ °С происходит взаимодействие алюминия с кислородом и азотом воздуха.

По данным рентгеноструктурного анализа известно, что деформирование под высоким давлением приводит к уменьшению размера области когерентного рассеяния (ОКР). Этот эффект тем сильнее, чем больше деформация (угол поворота наковален). В работе [13] рентгеноструктурным методом установлено, что после деформирования смеси пентаэритрит — медь под давлением 2 ГПа ОКР меди уменьшилась со 150 до 30 ÷ 40 нм; в смесях полиэтилена с пентаэритритом, ОКР которого составляла 150 нм, после деформирования под давлением 1 ГПа размер ОКР снизился до 80 нм, а после деформирования под давлением 4 ГПа — до 40 ÷ 50 нм. Таким образом, размер свободной поверхности на частицах алюминия в смесях с полиэтиленом может увеличиваться и при повышении давления деформирования.

Если допустить, что основным термостойким продуктом, образующимся в смесях при деформировании и при разложении полимерной фазы, является стехиометрический карбид алюминия (Al_4C_3), то можно оценить, какое количество алюминия расходуется на образование такого продукта после деформирования под давлением 4 ГПа. Массовое соотношение алюминия и углерода в Al_4C_3 составляет 3 : 1, таким образом, количество алюминия должно быть в три раза больше. В случае смесей с опилками на образование карбида алюминия будет расходоваться 54.6 %, а поскольку в исходной смеси содержится 80 % Al, значит, от исходного содержания будет расходоваться 68 %. В случае смесей с порошком АСД аналогичная оценка дает 52.1 %, в нанокompозите — 40.5 %.

Представляло интерес разделить процессы карбонизации, окисления и азотирования в деформированных металлополимерных смесях. С этой целью термогравиметрические измерения в деформированных смесях ПЭ низкой плотности (ПЭНП) + 80 % Al (порошок АСД) провели в азоте и аргоне; при этом образцы подвергали максимальной деформации (угол поворота

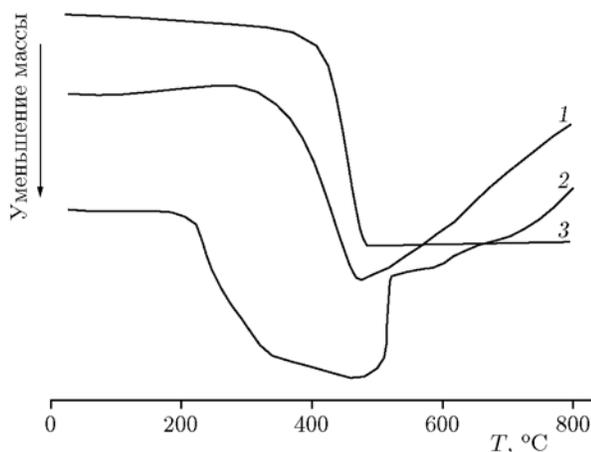


Рис. 3. Изменение массы при нагревании смесей ПЭ + 80 % Al, деформированных под давлением 1 ГПа в азоте (1), воздушной среде (2), аргоне (3)

наковален 500 град). В воздушной среде могут протекать карбонизация, окисление и азотирование. При измерениях в азоте исключается окисление, а в среде инертного аргона может протекать только карбонизация.

Изменение состава газовой среды привело к изменению температурных зависимостей снижения — увеличения массы образцов (рис. 3). Так, в азоте и аргоне разложение полимера начиналось при более высоких температурах, однако завершение процесса практически не зависело от газовой среды. В высокотемпературной области на зависимостях, полученных в азоте, отсутствовало скачкообразное увеличение массы, а на зависимостях, полученных в аргоне, не зарегистрировано возрастания массы.

Характеристики температурных зависимостей приведены в табл. 2. Видно, что потери массы возрастают в ряду воздух — азот — аргон. При увеличении давления обработки потери в образцах снижаются; это указывает на то, что в образцах формируется всё больше термостабильных продуктов независимо от состава газовой среды. В случае аргона в образцах, обработанных под давлением 1 ГПа, разлагается весь находившийся в образце полимер, а после деформирования под давлением 4 ГПа содержание термостабильных продуктов достигает 7.5 %. Возрастание массы в температурном диапазоне окисления алюминия ослабляется в ряду воздух — азот — аргон и усиливается при увеличении давления обработки. Неболь-

Таблица 2
Уменьшение и увеличение массы
в смесях ПЭНП + 80 % Al после деформирования
под разным давлением
в зависимости от газовой среды

Среда	-m, %		+m, %	
	1 ГПа	4 ГПа	1 ГПа	4 ГПа
Воздух	15.6 (4.4)	6.1 (13.9)	17.8	30.2
Азот	17.0 (3.0)	10.0 (10.0)	10.0	11.5
Аргон	20.0	12.5 (7.5)	0.3	0.2

Примечание. В скобках указано количество образующихся термостойких продуктов.

шее увеличение массы при измерениях в инертном аргоне может быть связано с присутствием в измерительной камере примесей воздуха.

На основе полученных данных можно оценить активность кислорода и азота в химических процессах, протекающих в деформированных смесях, и ее изменение в зависимости от давления обработки. Для такой оценки на стадии снижения массы образцов использовали данные о количестве образующихся термостабильных продуктов (см. табл. 2) по следующей схеме. При измерениях в азоте количество образующихся термостойких продуктов составило 3 %. В воздухе содержится 70 % азота, следовательно, вклад азота в образование продуктов при измерениях в воздушной среде составляет 2.1 %. В таком случае на долю 21 % кислорода, содержащегося в воздухе, приходится вклад $4.4 - 2.1 = 2.3$ %, а в случае 100 % кислорода вклад составит 6.2 %. Результаты такой обработки представлены в табл. 3 и свидетельствуют о том, что на всех стадиях нагревания количество продуктов, образующихся при взаимодействии с кислородом, всегда больше, чем

Таблица 3
Количество образующихся термостойких продуктов
и увеличение массы при окислении и азотировании
в смесях ПЭ + 80 % Al,
деформированных при разных давлениях

Процесс	Термостойкие продукты, %		+m, %	
	1 ГПа	4 ГПа	1 ГПа	4 ГПа
Окисление	6.2	32.8	51.4	105.5
Азотирование	3.0	10.0	7.0	8.05

при взаимодействии с азотом. В случае кислорода рост давления обработки в низкотемпературной области приводит к увеличению термостойких продуктов в 5.3 раза, в высокотемпературной области — в 2 раза. В случае азота увеличение количества термостойких продуктов при повышении давления составляет 3.3 раза, в высокотемпературной области — лишь 1.15 раза. Полученные данные свидетельствуют о том, что активность кислорода в низкотемпературной области (образование термостойких продуктов) в 2 ÷ 3 раза выше, чем активность азота, а в высокотемпературной — в 7 ÷ 13 раз.

На основании полученных данных в предположении, что при нагревании в образцах образуются стехиометрические продукты — Al_4C_3 , Al_2O_3 , AlN , были проведены оценки количества алюминия, участвующего в различных химических процессах.

Из данных табл. 4 видно, что при увеличении давления деформирования возрастает количество алюминия, участвующего в различных химических процессах. В температурном диапазоне разложения полимера наибольшее количество алюминия (22.5 %) расходуется при карбонизации, а количество алюминия, участвующего в азотировании, в 2 раза больше, чем при окислении. В высокотемпературном диапазоне максимальная активность алюминия проявляется при окислении; в этом случае количество алюминия, участвующего в азотировании, в 1.5 раза меньше, чем при окислении. Таким образом, в низкотемпературном диапазоне активность алюминия выше в процессе азотирования, а в высокотемпературном — в процессе окисления.

Суммарное количество алюминия, участвующего в химических процессах после обработки под давлением 1 ГПа, составило 28.5 %, а при давлении 4 ГПа — 80 %.

а при давлении 4 ГПа — 80 %.

Все описанные ранее результаты получены при скорости нагревания 20 °С/мин. Образцы смеси ПЭНП + 80 % Al после деформирования под давлением 1 и 4 ГПа нагревали в воздушной среде со скоростью 5 °С/мин; в этом случае разложение полимера начиналось на 50 ÷ 80 °С ниже, а заканчивалось на 30 ÷ 40 °С ниже, чем при нагревании со скоростью 20 °С/мин. Количество образующихся в этом температурном диапазоне термостойких продуктов не зависело от скорости нагревания образцов.

Возрастание массы в высокотемпературном диапазоне при скорости нагрева 20 °С/мин в образцах, деформированных под давлением 1 и 4 ГПа, составляло 20 и 24 % соответственно, а после нагрева со скоростью 5 °С/мин повышалось соответственно до 40 и 38 %. При скорости нагрева 5 °С/мин прирост массы образца, деформированного под давлением 1 ГПа в азоте, возрастал с 13 до 21 %. Таким образом, при снижении скорости нагрева с 20 до 5 °С/мин происходило увеличение количества продуктов химического взаимодействия в высокотемпературной области.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в образцах, нагретых до 800 °С, еще может оставаться до 20 % алюминия. Представляло интерес исследовать вопрос о его реакционной способности. С этой целью образец после деформирования под давлением 1 ГПа нагревали в воздушной среде до 800 °С (прирост массы составил 18 %) и при этой температуре выдерживали в течение 60 мин. За это время масса возрастала еще на 18 %, и этот процесс имел явную тенденцию к замедлению.

Деформированную под давлением смесь ПЭНП + 80 % Al нагревали до 800 °С, охлаждали до комнатной температуры, а затем нагревали повторно. В таких образцах снижения массы не зафиксировано, а ее увеличение в высокотемпературном диапазоне составило 1.6 %. В третьем цикле нагревания масса возросла на 1.1 %.

При нагревании в воздушной среде алюминий может образовывать различные соединения: Al_2O_3 , AlN , Al_2O , $Al(OH)_3$, $Al(OH)_3$ [10, 14–16]; такие же продукты могут образовываться и при нагревании деформированных смесей. Как говорилось ранее, при пластическом деформировании возможно образование углерода. В работе [17] сообщалось, что

Таблица 4

Количество продуктов взаимодействия алюминия с кислородом, азотом и углеродом воздуха на разных стадиях нагревания смесей, деформированных под разным давлением

Продукт	–m, %		+m, %	
	1 ГПа	4 ГПа	1 ГПа	4 ГПа
Al_2O_3	2.3	6.9	11.1	22.5
AlN	2.1	13.5	12.9	14.9
Al_4C_3	—	22.5	—	—

при пластическом деформировании под высоким давлением смесей металл — углерод атомы металла могут внедряться в межслоевые пространства углерода, образуя интеркаляционные комплексы, а при вибропомоле смесей Al—C образуется Al_4C_3 [3].

Различные продукты реакций в металлополимерных смесях на ранних стадиях могут по-разному влиять на процессы в деформированных смесях на более поздних стадиях. Так, по данным работы [16] при сторании смесей Al + 9 % C содержание остаточного алюминия составляло 3 %, в то время как в чистом алюминии — 33 %. Известно, что Al_4C_3 растворим в расплаве алюминия, а присутствие карбида алюминия на поверхности угля улучшает смачиваемость угля расплавленным алюминием; это способствует проникновению металла в поры. После обработки смеси Al—C в вибромельнице температура образования Al_4C_3 снижается на 800 °C [18].

В работе [19] установлено, что химический состав покрытия оказывает существенное влияние на горение алюминия. Представляло интерес исследовать влияние веществ, образующихся на поверхности алюминиевых частиц, на процессы взаимодействия алюминия с кислородом и азотом воздуха при нагревании смесей выше 500 °C. С этой целью образцы смесей ПЭ + 80 % Al, деформированных под давлением 1 ГПа, нагревали в воздушной среде до 420 °C для разложения полимерной фазы. При повторном нагревании таких образцов снижение массы в низкотемпературном диапазоне составило 1.3 %, а увеличение массы в высокотемпературном диапазоне достигало 10.5 % (табл. 5). Таким образом, в образцах должно было остаться 4.5 % термостойких продуктов и 75 % алюминия. Такие образцы подвергали деформированию под давлением 1 и 4 ГПа, а затем анализировали. В этом случае снижение массы при нагревании до 450 °C не превышало 0.8 ÷ 0.9 %. При нагревании до 800 °C масса образцов возрастала на 3.8 и 0.8 % после деформирования под давлением 1 и 4 ГПа соответственно. Следует отметить, что малое увеличение массы (5 ÷ 2 %) зарегистрировано в деформированных смесях, содержащих 15 % алюминия. Таким образом, 4.5 % термостойких продуктов практически полностью пассивировали 90 ÷ 95 % алюминия.

Образующиеся во время деформирования продукты связаны как с поверхностью метал-

Таблица 5
Потери и приращение массы в смесях
ПЭ + 80 % Al после разных этапов обработки

Обработка	−m, %	+m, %
1 ГПа	15.55	17.75
После нагревания до 420 °C	13.5	10.5
Деформирование после нагревания до 420 °C:		
1 ГПа	0.87	3.77
4 ГПа	0.19	1.0

лических частиц, так и с полимерной фазой. Для более корректного исследования влияния новых веществ на процессы при нагревании необходимо разрушить связь между вновь образовавшимися продуктами и полимером. Это можно сделать, растворив полимер. Поскольку полиэтилен растворяется при высокой температуре, для исследования были выбраны полимеры, легко растворяющиеся в обычных органических растворителях при комнатных условиях: поликарбонат, полистирол, полифенил-ацетилен, полиакриламид.

Смеси полимер + 80 % Al обрабатывали под давлением 1 ГПа, а затем полимер отмывали соответствующим растворителем. Оставшееся вещество представляло собой порошок черного цвета с яркими вкраплениями металлических частиц; 80 % такого продукта смешивали с ПЭНП и такие смеси (отмытые смеси) деформировали под давлением 1 и 4 ГПа.

Оказалось, что после деформирования под давлением в отмытых образцах потери массы были больше, чем в смесях ПЭНП + 80 % Al после аналогичной обработки (табл. 6). Потери массы в ряду выбранных полимеров различались мало, а среднее значение после деформирования под давлением 1 ГПа составило $-m = 18.1$ %. Среднее значение в отмытых образцах после обработки под давлением 4 ГПа составило $-m = 16.9$ %, это почти в 3 раза больше, чем для смеси ПЭНП + 80 % Al. Таким образом, в отмытых смесях увеличение давления деформирования приводило к снижению количества образующихся термостойких продуктов, т. е. увеличение давления препятствовало протеканию химического процесса в низкотемпературном диапазоне.

Возрастание массы в высокотемпературном диапазоне в ряду выбранных полимеров

Таблица 6

Снижение массы в низкотемпературной области и увеличение в высокотемпературной области в смесях различных полимеров с 80 % Al после деформирования под разным давлением

Образец	-m, %		+m, %	
	1 ГПа	4 ГПа	1 ГПа	4 ГПа
ПЭНП + 80 % Al	15.5	6.1	17.8	30.2
ПЭ + 80 % (ПК + Al)	17.0	18.3	14.0	8.1
ПЭ + 80 % (ПС + Al)	19.5	15.0	8.4	15.2
ПЭ + 80 % (ПФАЦ + Al)	16.6	16.7	12.3	9.1
ПЭ + 80 % (ПАА + Al)	19.4	17.8	17.5	14.2
ПЭ + 80 % Al + 5 % сажа	13.3	2.3	26.5	26.5
ПЭ + 80 % (Al + 5 % сажа после обработки при $p = 1$ ГПа)	17.0	9.4	4.6	15.9
ПЭ + 20 % сажа	4.4	0.5	0	0

Примечание. ПЭНП — полиэтилен низкой плотности, ПЭ — полиэтилен, ПК — поликарбонат, ПС — полистирол, ПФАЦ — полифенилацетилен, ПАА — полиакриламид.

после деформирования под давлением 1 ГПа было меньше, чем в смеси ПЭНП + 80 % Al (среднее значение $+m = 13$ %). Увеличение давления обработки до 4 ГПа приводило к 2–4-кратному снижению количества образующихся продуктов по сравнению со смесью ПЭНП + 80 % Al (среднее значение $+m = 11.6$ %).

Таким образом, в отмытых смесях повышение давления деформирования приводит к снижению химической активности продуктов как при образовании термостойких продуктов, так и в высокотемпературном диапазоне.

Представляло интерес отдельно изучить влияние углерода на тепловые процессы в деформированных смесях. С этой целью деформированию подвергали смеси 18 % ПЭНП + 77 % Al + 5 % сажа, которые готовили двумя способами. В первом случае в ступке смешивали сразу три компонента (тройная смесь); во втором случае смесь Al — сажа деформировали под давлением 1 ГПа, затем смешивали этот продукт с ПЭНП (двойная смесь) и такую смесь деформировали под давлением.

В тройных смесях вид термограмм зависел от давления деформирования (рис. 4). После деформирования под давлением 1 ГПа максимальное снижение массы при $T = 390 \div 400$ °C составило 13.3 %. При дальнейшем нагревании до 500 °C масса образца практически не менялась, а при $T = 520 \div 540$ °C

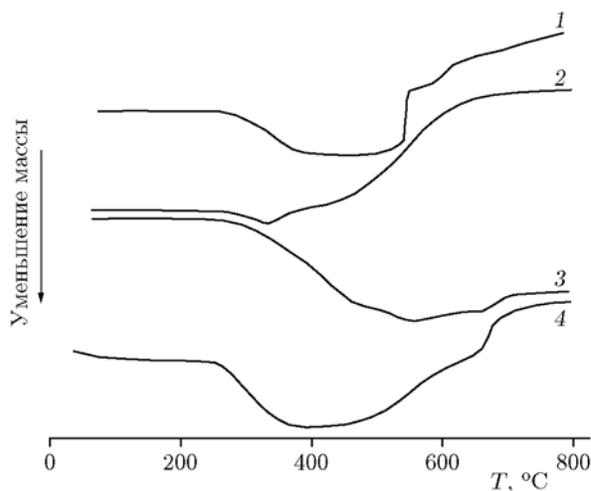


Рис. 4. Изменение массы при нагревании смеси, подготовленной двумя способами:

смесь ПЭ + 80 % Al + 5 % сажи: 1 — давление деформирования 1 ГПа, 2 — 2 ГПа; смесь ПЭ + 80 % (Al + 5 % сажа) после деформирования под давлением 1 ГПа): 3 — давление деформирования 1 ГПа, 4 — 4 ГПа

скачкообразно увеличивалась на 14.5 %. Дальнейшее повышение температуры приводило к плавному увеличению массы, и при $T = 800$ °C суммарный прирост составил 26.5 % (табл. 6). После деформирования под давлением 4 ГПа максимальное снижение массы при $T = 340$ °C составило 2.3 %; при этой температуре начи-

налось плавное увеличение массы, которое при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ достигало 26.5 %.

Таким образом, присутствие углерода в тройных смесях приводило к увеличению количества образующихся термостойких продуктов по сравнению со смесью ПЭНП + 80 % Al: в образцах, деформированных под давлением 1 ГПа, увеличение в 1.5 раза, под давлением 4 ГПа — 1.3 раза. При этом следует отметить, что содержание термостойких продуктов в смесях ПЭ + 80 % Al при увеличении давления от 1 до 4 ГПа возрастало в 3 раза, а в тройных смесях — в 2.6 раза. В то же время количество образовавшихся продуктов в высокотемпературном диапазоне не зависит от давления обработки. Как видно из табл. 6, в тройных смесях справедливо заключение о том, что чем больше образуется термостойких продуктов в температурном диапазоне разложения полимера, тем больше образуется продуктов окисления и азотирования в высокотемпературной области.

Вид термограмм двойных смесей также существенно зависел от давления деформирования (рис. 5). После деформирования смеси под давлением 1 ГПа на термограмме регистрировали большую потерю массы при $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ и маленькое приращение массы в диапазоне $T = 550 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 6). После деформирования под давлением 4 ГПа массовые

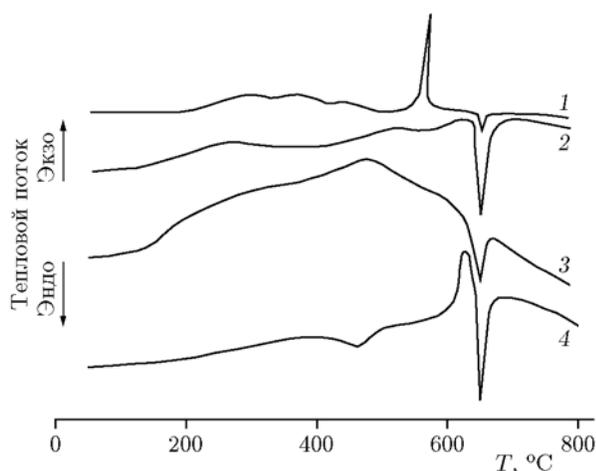


Рис. 5. Термограммы смеси ПЭ + 80 % Al:

1 — через 1 ч после деформирования под давлением 1 ГПа, 2 — этот же образец через неделю хранения при комнатных условиях, 3 — после деформирования под давлением 4 ГПа, 4 — через 1 ч после деформирования под давлением 1 ГПа, съемка в азоте

потери снижались, достигая предельного значения при $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$, а возрастание массы в диапазоне $T = 400 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$ достигало 15.9 %. Из данных табл. 6 видно, что с ростом давления деформирования количество термостойких продуктов возрастает в 3.5 раза, а количество продуктов, образующихся в высокотемпературной области, — в 3.45 раза. Следует отметить, что и в этих смесях количество продуктов, образующихся в высокотемпературной области, тем больше, чем больше образуется термостойких продуктов в низкотемпературном диапазоне.

Одним из продуктов, которые могут образовываться в смесях как при деформировании, так и при разложении полимера, может быть углерод. В этой связи представляло интерес исследовать смеси С + 80 % Al. В исходной смеси регистрировали снижение массы на 18 % в диапазоне $T = 600 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$. После деформирования под давлением 1 ГПа снижение массы в образцах начиналось уже при комнатной температуре и при $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ достигало 0.8 %, а при $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ составило 4.4 % (см. табл. 6). После деформирования под давлением 4 ГПа снижение массы при $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ не превышало 0.5 %.

Ни в одном из деформированных образцов смеси С + 80 % Al не зафиксировано увеличения массы в высокотемпературном диапазоне. Естественно предположить, что в смесях и при деформировании, и при последующем нагревании образуется карбид алюминия (Al_4C_3). Для полного расходования компонентов смеси необходимо эквимольное соотношение компонентов, которое имеет место при массовом соотношении С—Al 25 : 75 %, а это близко к соотношению масс компонентов в исследуемой смеси. Таким образом, компоненты смеси могут полностью расходоваться уже на ранних стадиях обработки.

Образование новых продуктов при взаимодействии алюминия с полимерной фазой, а также с кислородом и азотом воздуха должно сопровождаться выделением тепла. Представляло интерес измерить тепловые эффекты при нагревании деформированных образцов. С этой целью было проведено калориметрическое исследование смеси ПЭНП + 80 % Al, обработанной под давлением 1 и 4 ГПа как в воздушной среде, так и в азоте.

На термограмме смеси, обработанной под давлением 1 ГПа, ДСК-исследование которой

проводили в воздушной среде, доминируют два экзопроцесса — в диапазоне $T = 200 \div 500$ °С и в диапазоне $T = 500 \div 600$ °С. Суммарная энтальпия экзопроцессов во всем температурном диапазоне достигает 5300 Дж/г (см. рис. 5).

В низкотемпературном диапазоне экзопроцесс описывается четырьмя перекрывающимися пиками, максимумы которых находятся при $T = 240, 300, 360$ и 460 °С, это указывает на протекание в смесях как минимум четырех химических процессов; в этом же температурном диапазоне зарегистрировано снижение массы образца на 15.6 % (конверсия 4.4 %). Суммарная энтальпия экзопроцессов при расчете на полную массу образца составляет 2940 Дж/г, а при расчете на количество образовавшихся продуктов — 56.6 кДж/г.

В диапазоне $T = 500 \div 600$ °С происходит скачкообразное увеличение массы образца на 10.3 %, связанное с интенсивным окислением алюминия. Энтальпия этого экзопроцесса при расчете на полную массу образца составила 2360 Дж/г, а при расчете на приращение массы — 15.42 кДж/г. Прирост массы 10.3 % связан в основном с присоединением кислорода. При окислении алюминия масса образующегося оксида в 2 раза больше привеса, связанного с присоединением кислорода. Следовательно, для того чтобы оценить энтальпию образования оксида, надо разделить на 2 (точнее, 2.1) энтальпию, рассчитанную на величину привеса. Тогда получается, что энтальпия образования оксида алюминия в деформированном образце равна ≈ 7.2 кДж/г (табличное значение энтальпии окисления алюминия составляет 16.4 кДж/г).

На термограмме смеси, обработанной под давлением 1 ГПа, присутствовал экзопик с максимумом при 97 °С и энтальпией 2.67 Дж/г, который может быть связан с взаимодействием на границе раздела полимер — металл, как это имело место в смесях ПВХ + 80 % Al [20–22], в которых энтальпия аналогичного экзопроцесса достигала 80 Дж/г. На термограмме имеется также эндопик с максимумом при $T = 657$ °С, соответствующий плавлению алюминия.

Табличное значение энтальпии плавления алюминия — 390 Дж/г, а исследуемого алюминиевого порошка — 300 Дж/г. Разница 23 % может быть связана с присутствием оксида алюминия на поверхности алюминиевых частиц. Таким образом, можно сказать, что в смесях ПЭНП + 80 % Al содержится 62 % свобод-

ного алюминия.

Измеренная энтальпия плавления алюминия в смеси, деформированной под давлением 1 ГПа, составила 110 Дж/г — это 36.6 % от энтальпии плавления исходного порошка. Таким образом, на различные превращения как при деформировании, так и при нагревании деформированных смесей расходуется 25.4 % алюминия. При скачкообразном приращении массы, связанном с интенсивным окислением алюминия, расходуется 11.6 %. Следовательно, на другие процессы в диапазоне от комнатной температуры до температуры плавления алюминия расходуется 13.8 %, сюда включается как окисление в низкотемпературной области, так и азотирование во всем температурном диапазоне.

После недели хранения при комнатных условиях термограмма деформированной смеси претерпела существенные изменения (см. рис. 5): тепловыделение регистрировали во всем температурном диапазоне, но суммарная энтальпия экзопроцессов снизилась до 1250 Дж/г, т. е. в 4.2 раза по сравнению с исходным образцом. Энтальпию экзопроцессов приблизительно можно разделить на два температурных диапазона: $150 \div 450$ и $450 \div 800$ °С. Для низкотемпературного диапазона в расчете на полную массу образца получена энтальпия 400 Дж/г. Если расчет провести на конверсию, которая в этом случае снизилась до 1 %, то энтальпия составит 40 кДж/г. Энтальпия экзопроцессов в высокотемпературном диапазоне в расчете на полную массу образца равна 850 Дж/г, а при расчете на возрастание массы, которое в этом случае снизилось до 8 %, энтальпия составит 10.6 кДж/г, при этом энтальпия образования оксида алюминия будет 5.3 кДж/г.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что энтальпия химических процессов в низкотемпературном диапазоне снизилась на 29.3 %, а энтальпия окисления — на 31.6 %. При этом энтальпия плавления алюминия — 115 Дж/г — практически не изменилась.

ДСК-исследование смеси ПЭ + 80 % Al, обработанной под давлением 1 ГПа, проводили в среде азота. Термограмма смеси представляла собой суперпозицию двух широких, слабо перекрывающихся экзопиков в диапазоне $T = 150 \div 500$ и $500 \div 800$ °С, а также эндопика плавления алюминия. Суммарная энтальпия экзопроцессов в таких образцах — 600 Дж/г.

Экзопроцессу в низкотемпературной области соответствует энтальпия 110 Дж/г при расчете на полную массу образца, а при расчете на конверсию 3 % — 3.7 кДж/г. Энтальпия экзопроцессов в высокотемпературной области, рассчитанная на полную массу образца, составила 490 Дж/г, а расчет на приращение массы 6.5 % дает 7.54 кДж/г (в этом случае энтальпия окисления 3.8 кДж/г).

Термограмма смеси, деформированной под давлением 4 ГПа, приведена на рис. 5. Экзопроцессы протекают во всем температурном диапазоне, достигая максимального значения при $T = 482$ °С. Суммарная энтальпия экзопроцессов, рассчитанная на массу образца, составила 4000 Дж/г (это на 24 % меньше, чем в образце, обработанном под давлением 1 ГПа). В этом случае приблизительное разделение энтальпии на два температурных диапазона дает для низкотемпературного диапазона энтальпию 2500 Дж/г, а для высокотемпературного — 1500 Дж/г. Перерасчет энтальпии на конверсию 10 % в низкотемпературном диапазоне дает значение энтальпии 25 кДж/г, а в высокотемпературном диапазоне на прибавление массы, равное 20 %, получено значение энтальпии 7.5 кДж/г (в этом случае энтальпия окисления алюминия 3.7 кДж/г).

На термограмме смеси С + 80 % Al в диапазоне $T = 350 \div 750$ °С присутствовали два перекрывающихся экзопика с максимумами при $T = 470$ и 590 °С, суммарная энтальпия которых достигала 600 Дж/г при расчете на полную массу образца. В этом температурном диапазоне снижение массы составило 0.33 %, а увеличение — 0.21 %. Если тепловой эффект пересчитать на суммарное изменение массы образца (0.54 %), то энтальпия теплового процесса достигнет 110 кДж/г.

Для понимания механизмов тепловых процессов, протекающих в деформированных металлополимерных смесях в разных температурных диапазонах, необходимо исследовать состав образующихся продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При пластическом деформировании металлополимерных смесей на частицах металла образуется свежескрытая поверхность. Алюминий реагирует с полимером уже во время деформирования. При нагревании деформированных смесей в температурном диапазоне разложения полимера $150 \div 450$ °С образующиеся

продукты взаимодействуют с алюминием с образованием термостойких продуктов. В температурном диапазоне $450 \div 800$ °С алюминий взаимодействует с кислородом и азотом воздуха. Количество продуктов, образующихся в результате взаимодействия алюминия, находящегося на свежескрытой поверхности, с продуктами разложения полимера и с кислородом и азотом воздуха возрастает с увеличением степени деформации (угла поворота наковален) и давления деформирования. Суммарная энтальпия химических процессов образования термостойких продуктов более чем в два раза превышала энтальпию процессов окисления и азотирования. Суммарная энтальпия термостимулированных химических процессов в деформированных смесях снижалась при хранении в комнатных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bansal U., Sharma M.** Development of mechanical properties by severe plastic deformation methods // Intern. Adv. Res. J. Sci., Eng. Technol. — 2015. — V. 2, N 5. — P. 39–48.
2. **Jzairi N., Vevecka-Priftaj A.** Grain refinement through severe plastic deformation (SPD) processing // Phys. Macedonica. — 2012. — V. 61. — P. 99–105.
3. **Сандарам Д., Янг В., Зарко В. Е.** Горение наночастиц алюминия (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 37–52.
4. **Колбанев И. В., Бутягин П. Ю., Стрелецкий А. Н.** К механохимии алюминия // Хим. физика. — 2000. — Т. 19, № 8. — С. 96–98.
5. **Стрелецкий А. Н., Повстугар И. В., Борунова А. Б., Ломаева С. Ф., Бутягин П. Ю.** Механохимическая активация алюминия. 4. Кинетика механохимического синтеза карбида алюминия // Коллоид. журн. — 2006. — Т. 68, № 4. — С. 513–539.
6. **Hasani S., Soleymani A. P., Pandjeponk M., Ghaei A.** A tension analysis during oxidation of pure aluminium powder particles: non-isothermal condition // Oxidation of Metals. — 2014. — V. 82, N 3. — P. 209–224.
7. **Ohkura Y., Rao P. M., Zheng X.** Flash ignition of Al nanoparticles: mechanism and applications // Combust. Flame. — 2011. — V. 158. — P. 2544–2548.
8. **Вакутин А. Г., Комарова М. В., Комаров В. Ф., Ворожцов А. Б., Сакович Г. В.** Взаимодействие металлов с продуктами разложения пластифицированного нитроэфирнитроаминными соединениями тетраэзольного полимера // Ползуновский вестн. — 2008. — № 3. — С. 57–60.

9. **Иванов В. Г., Гаврилюк О. В.** Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов // Физика горения и взрыва. — 1999. — Т. 35, № 6. — С. 53–60.
10. **Ильин А. П., Громов А. А., Яблуновский Г. В.** Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 4. — С. 58–62.
11. **Жорин В. А.** Процессы в полимерах и низкомолекулярных веществах, сопровождающие пластическое течение под высоким давлением (обзор) // Высокомолек. соед. А. — 1994. — Т. 36, № 4. — С. 559–578.
12. **Громов А. А., Ильин А. П., Фозе-Бат У., Тайпель У.** О влиянии типа пассивирующего покрытия, размеров частиц и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 2. — С. 61–69.
13. **Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С.** Дробление кристаллов в процессе пластического течения под высоким давлением // Докл. АН СССР. — 1984. — Т. 278, № 1. — С. 144–147.
14. **Комарова М. В., Вакутин А. Г., Бычин Н. В.** Лабораторные методы исследования процесса окисления удп металлов // Ползуновский вестн. — 2010. — № 4-1. — С. 131–136.
15. **Ильин А. П., Проскуровская Л. Т.** Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 2. — С. 71–72.
16. **Ильин А. П., Яблуновский Г. В., Громов А. А.** Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 108–110.
17. **Жорин В. А., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Нагорный В. Г., Ениколопян Н. С.** Структурные изменения в графите, вызванные совместным воздействием высоких давлений и сдвиговых деформаций // Журн. физ. химии. — 1982. — Т. 56, № 10. — С. 2486–2490.
18. **Стрелецкий А. Н., Мудрецова С. Н., Повстугар И. В., Бутягин П. Ю.** Механохимическая активация алюминия. 5. Образование карбида алюминия при прогреве активированных смесей // Коллоид. журн. — 2006. — Т. 68, № 5. — С. 681–690.
19. **Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Пивкина А. Н., Муравьев Н. В., Моногаров К. А., Кусков М. Л., Афанасенкова Е. С., Березкина Н. Г., Пшеченков П. А., Брагин А. А.** Наноккомпозиты алюминий/октоген: синтез, микроструктура и горение // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 117–124.
20. **Жорин В. А., Киселев М. Р., Ролдугин В. И.** Экзотермические процессы в смесях алюминия с полипропиленом после пластического деформирования под высоким давлением // Журн. прикл. химии. — 2012. — Т. 85, № 4. — С. 571–575.
21. **Жорин В. А., Киселев М. Р.** Тепловые эффекты в смесях алюминия с поливинилхлоридом после пластического течения под высоким давлением // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2012. — Т. 48, № 5. — С. 422–428.
22. **Жорин В. А., Киселев М. Р., Ролдугин В. И.** Исследование смесей полистирола и поливинилфторида с алюминием, подвергнутых пластическому деформированию под высоким давлением // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2014. — Т. 50, № 3. — С. 331–336.

*Поступила в редакцию 10/II 2017 г.,
в окончательном варианте — 13/VII 2017 г.*