

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XXXVII

1968 г.

Вып. 5

УДК 541.12.034

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН

A. H. Дремин и O. H. Бреусов

Воздействие мощных ударных волн на конденсированные тела может приводить к разнообразным физико-химическим изменениям: полиморфным превращениям, процессам разложения и синтеза, полимеризации мономеров, дефектообразованию, или, напротив, совершенствованию структуры. Исследование этих процессов показало, что многие из них протекают исключительно быстро. Разработка методов сохранения веществ после воздействия ударных волн позволила использовать высокие динамические давления в препартивных целях. Рассмотрение механизма сжатия вещества ударной волной позволяет газодинамически и термодинамически отождествить переход от упругого одноосного сжатия к объемному с фазовыми превращениями и утверждать, что фазовые переходы в ударной волне не могут иметь места при давлениях ниже динамического предела текучести вещества. Наличие интенсивных пластических течений в ударных волнах наряду с действием давлений, достигающих миллионов атмосфер, позволяет во многом сопоставлять динамические методы воздействия с известным методом сочетания высоких статических давлений со сдвиговыми напряжениями. Пластические течения в ударных волнах приводят к появлению своеобразного механизма массопереноса, обеспечивающего протекание диффузионных процессов за крайне малые времена ударного сжатия. Сопоставление динамических и статических исследований при высоких давлениях обнаруживает весьма тесную корреляцию между ними. Однако ряд эффектов, обнаруженных методами ударно-волновой техники, пока не согласуется с диаграммами состояния соответствующих веществ.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	898
2. Сохранение ударно-сжатых веществ	899
3. Сверхбыстрые процессы в ударных волнах	901
4. Сверхвысокие давления и сдвиговые деформации	903
5. Механизм сжатия вещества ударной волной	904
6. Рост частиц новых фаз в ударных волнах	907
7. Сопоставление динамических и статических исследований	910

1. ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при действии ударных волн, создаваемых детонацией взрывчатых веществ или ударом тел, летящих с высокой скоростью, в конденсированных веществах наблюдаются различные химические и физико-химические превращения. В частности, некоторые вещества под действием ударных волн способны претерпевать полиморфные превращения. Впервые на это обратили внимание Банкрофт, Петерсон и Миншелл¹, которые исследовали ударную сжимаемость железа и при 130 тыс. atm обнаружили на кривой ударной сжимаемости (ударная адиабата) излом, появление которого они объяснили полиморфным превращением, протекающим в железе при этих условиях. Впоследствии такие изломы были обнаружены и на ударных адиабатах ряда других веществ, например, углерода², кварца^{3, 4}, мрамора⁵, бромида калия⁶⁻⁸ и других

соединений⁹. Кроме полиморфных превращений, на ударных адиабатах могут отражаться изломами такие явления как плавление^{10, 11} и пластические течения при переходе от одноосного упругого сжатия к объемному сжатию^{3, 4, 12}.

Существенным отличием этих превращений в ударных волнах является их необычайно большая скорость. Если для образования новых фаз в статических экспериментах требуются времена, исчисляемые секундами, минутами, а иногда часами и более, то в ударных волнах эти процессы завершаются за доли микросекунды.

Обнаружение изломов на кривых ударной сжимаемости является только одной частью задачи исследования превращения веществ под действием ударных волн. Ее решение позволяет определить параметры ударного сжатия, при котором имело место превращение, что уже само по себе представляет научный интерес. С другой стороны, для того чтобы ответить на вопрос, что за превращение испытывает вещество и является ли превращение в данных условиях обратимым или необратимым, желательно уметь сохранять исследуемый образец в момент снятия ударной нагрузки. Такие методы были разработаны.

2. СОХРАНЕНИЕ УДАРНО-СЖАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Впервые данные об исследовании веществ, сохраненных после ударного сжатия, были опубликованы Рябининым¹³ в 1956 г. По аналогичной методике начали свою работу новосибирские исследователи¹⁴, применив в дальнейшем и другие варианты¹⁵. В лаборатории одного из авторов были разработаны конструкции цилиндрических и плоских ампул из железа и меди, позволяющие сохранять вещества после воздействия на них детонации зарядов самых сильных штатных ВВ^{16, 17}. Давление, возникающее при этом в ампулах, зависит не только от мощности примененного заряда ВВ и времени его действия, но также и от начальной плотности и сжимаемости исследуемого вещества. Для высокоплотных малоожимаемых веществ давления достигали пяти с лишним миллионов атмосфер, и тем не менее исследуемые образцы хорошо сохранялись. Малоплотные сильноожимаемые вещества сохраняются труднее.

Проводятся аналогичные исследования и за рубежом. Так, например, японский исследователь Кимура разработал своеобразную методику сохранения¹⁸, в то время как методика израильских ученых¹⁹ аналогична методике Рябинина. Американские исследователи также сообщали об исследовании сохраненных образцов (см., например, ^{3, 20}), однако о способах сохранения, применяемыхими, сведений немного.

Исследование образцов, сохраненных после ударного сжатия, подтвердило, что изломы на ударных адиабатах действительно могут быть обусловлены фазовыми превращениями. Так, например, предположение Аллера и Христиана² о том, что излом ударной адиабаты графита соответствует превращению последнего в алмаз, было подтверждено Де Карли и Джемисоном²⁰, которые смогли получить алмаз из графита, содержащего домены ромбоэдрической структуры после ударного сжатия до 300 тыс. atm в течение 1 мсек. Нам также удалось осуществить частичное превращение обычного графита в алмаз с выходом 3%.

В²¹ было показано, что на ударной адиабате гексагонального графитоподобного нитрида бора также имеется излом. Исследование сохранившихся образцов подтвердило, что этот излом обусловлен полиморфным превращением нитрида бора в более плотную модификацию, а именно в гексагональную вюрцитоподобную модификацию боразона. Позднее было показано, что одновременно с гексагональным вюрцитоподобным

боразоном образуется также некоторое количество кубической сфалеритоподобной модификации этого сверхтвёрдого вещества.

Бацанов с сотр.²², изучая ударное сжатие «турбостратного» нитрида бора, синтезированного в их лаборатории, получили новую форму этого соединения.

Кеннеди и Бенедик²³ показали, что вюрцитоподобный сульфид кадмия в ударной волне превращается в модификацию со структурой типа хлористого натрия за время не более 1 мксек.

Бацанов и Дерибас¹⁴ сообщили о превращении при ударном сжатии обычной формы окиси неодима в новую фазу.

Дерибас с сотр.²⁴ изучили влияние ударного сжатия на двуокись кремния и получили ряд интересных результатов. Сохранение ударно-сжатых образцов монокристаллов кремнезема проводил также Вакерли³. В²⁴ и в нашем исследовании при ударном сжатии SiO_2 обнаружены следы коэсита. Авторы^{3, 24}, а также ранее Де Карли и Джемиесон²⁵ показали, что при ударном сжатии двуокиси кремния достаточно мощными ударными волнами она превращается в стеклообразную форму, хотя максимальная температура образцов в момент удара была значительно ниже температуры плавления этого соединения. Такое же превращение в опытах Де Карли и Джемиесона²⁵ претерпевал альбит. Большое значение такому методу получения веществ в стеклообразном состоянии придают Секрист и Макензи²⁶.

Ударное сжатие может приводить не только к полиморфным превращениям, но и к химическим изменениям. Так, например, Кимура¹⁸ показал, что ударное сжатие смеси окислов железа и цинка приводит к образованию ферритов. Нами также осуществлены некоторые процессы синтеза при ударном сжатии. Так, например, смесь фторидов натрия и магния почти полностью превращалась во фтормагнеат натрия NaMgF_3 , а смесь металлического индия и фосфора с хорошим выходом давала фосфид индия. При ударном сжатии смеси элементарного бора и нитрида лития, а также окиси бора и хлористого аммония, в небольших количествах образовывался нитрид бора, причем в продуктах реакции присутствовали его плотные модификации — кубический и гексагональный боразон.

Рябинин¹³ отметил существенное дефектообразование в ударно-сжатом хлористом натрии, разложение нитрата свинца до двуокиси, разложение карбоната магния на окись магния и углекислый газ, пиролиз углеводородов.

Большое число химических превращений наблюдали Бацанов и Дерибас с сотр. Ими отмечено разложение ряда карбонатов²⁷, сульфатов и нитратов²⁸. Анализируя полученные результаты, авторы нашли, что характер изменений, происходящий с исследованными веществами при их ударном сжатии, в первую очередь связан с их термодинамической прочностью. При постоянных условиях ударного сжатия вещества разлагаются, если теплота их образования лежит ниже какого-то предельного значения, причем, чем меньше теплота образования, тем глубже идет разложение. Если теплота образования соединения превышает указанный предел, дело ограничивается образованием химических или структурных дефектов. У наиболее прочных соединений отмечается совершенствование структуры кристаллической решетки. Ряд интересных явлений эти же авторы отметили при исследовании воздействия ударных волн на нитрат калия.

Наши данные^{16, 29} подтвердили результаты²⁸. Вещества с большой химической и термической прочностью, такие как фториды щелочноземельных элементов, окись алюминия и др. при ударном сжатии совер-

шествуют свою кристаллическую решетку, приближаясь по свойствам к хорошо образованным монокристаллам. Однако поскольку мы использовали более мощные заряды, было отмечено разложение и тех веществ, которые в экспериментах^{13, 27, 28} существенно не менялись. Так, например, медный купорос претерпевал разложение частично до окиси меди, а частично даже до металлической меди. Наблюдалось разложение таких соединений как PNO, Li₃N, NiF₂ · 2H₂O и др. Было отмечено частичное или полное разложение ряда окислов металлов (сурьмы, никеля, железа, титана, молибдена, вольфрама и др.), причем иногда металл, образующийся при разложении, обнаруживался в ампулах сохранения в виде довольно крупных корольков (1—3 мм).

Установлено, что пористые вещества могут существенно загрязняться материалом стенок ампулы, вследствие чего многие химические превращения могут быть обусловлены обычным высокотемпературным взаимодействием с железом, поступающим из ампулы^{16, 30}.

Интересно, что многие дисперсные вещества (например, фториды магния, никеля и кальция) после ударного сжатия превращаются в значительно более крупнокристаллические образования¹⁶. Фториды магния и никеля до ударного сжатия представляли собой порошки из мельчайших частиц, дающие четкие дебаеграммы даже без вращения образцов, и оптические изотропные при рассмотрении в поляризационном микроскопе. После ударного сжатия частицы этих веществ существенно укрупнялись, так что на дебаеграммах, снятых без вращения, проявлялись четкие отражения от отдельных кристалликов, а в поляризованном свете проявлялась свойственная этим веществам анизотропия.

Под действием ударной волны была обнаружена полимеризация ряда органических веществ³¹. Исследованием ударной сжимаемости мономера и полимера акриламида было показано, что процесс полимеризации протекает с громадной скоростью при достижении мономером плотности полимера в ударных условиях³². В этой работе было показано, что энергия, выделяющаяся при полимеризации, усиливает ударную волну.

(Димеризация цикlopентадиена под влиянием детонации тетрила была осуществлена Верещагиным с сотр. еще в 1945 г.³⁴).

Баркалов и др.³³ высказали предположение о возможности ударной полимеризации неограниченно больших блоков мономера (полимеризационная детонация).

3. СВЕРХБЫСТРЫЕ ПРОЦЕССЫ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Вышеперечисленные факты свидетельствуют о том, что при действии на вещества ударных волн протекающие при этом процессы действительно идут с большими скоростями. Это относится и к бездиффузионным процессам (некоторые полиморфные превращения), и к процессам, для осуществления которых протекание диффузионных процессов неизбежно (например, процессы синтеза и разложения)*.

В настоящее время нет общепринятых представлений, объясняющих необыкновенно высокие скорости физико-химических превращений в ударных волнах. По-видимому, в первую очередь это вызвано отсут-

* В свете вышеизложенного любопытно звучит высказывание Дакилла и Роя³⁵: «...ясно, что в экспериментах с ударными давлениями, которые действуют на образец в течение времени порядка микросекунды, трудно получить значительные химические или структурные изменения в образце». В противовес этому можно отметить, что авторы⁸ прямыми экспериментами показали, что при сжатии хлорида и бромида калия мощными ударными волнами фазовые переходы (плавление) происходят за время, не превышающее 10^{-11} сек.

ствием необходимых экспериментальных данных, например таких, как зависимости степени превращения и размеров частиц новой фазы от параметров ударного сжатия (давления, температуры, времени действия) и исходного состояния вещества (в частности его дисперсности).

Грубо говоря, все физико-химические превращения, протекающие под действием ударной волны (полиморфные превращения, стеклообразование, совершенствование кристаллической решетки в относительно слабых ударных волнах и дефектообразование в сильных, процессы разложения, процессы синтеза, полимеризация), можно разделить на две части.

К первой части относятся те превращения, которые протекают за время действия высокого давления ударного сжатия. Полиморфные превращения и явления полимеризации безусловно относятся к этой части. Действительно, как уже говорилось выше, кривые ударного сжатия веществ, претерпевающих при ударном воздействии полиморфное превращение или полимеризующихся, имеют изломы, свидетельствующие о том, что соответствующее явление протекает непосредственно во фронте ударной волны.

К первой части следует также отнести реакции синтеза с образованием фаз, термодинамически устойчивых только при высоком давлении.

Для всех остальных превращений, относящихся ко второй части, в настоящее время, к сожалению, нет доказательств, что они протекают за время действия ударной волны, а не, скажем, в течение значительно большего времени под действием высоких остаточных температур.

Действием одних высоких давлений, возникающих в ударной волне, нельзя объяснить громадное увеличение скорости процессов. Целый ряд работ, в соответствии с теорией³⁶⁻⁴⁰, свидетельствует, что с повышением давления диффузионные процессы не только не ускоряются, но, как правило, напротив, замедляются. Предлагаемые объяснения этому разнообразны. Так, например, авторы⁴¹ связывают уменьшение скорости диффузии при высоких давлениях не с уменьшением подвижности вакансий, а лишь с уменьшением их равновесных концентраций. (Данных о диффузии вдоль границ зерен пока нет). В этой же работе авторы пишут, что при высоких давлениях скорость превращений должна уменьшаться главным образом из-за уменьшения атомной подвижности. В то же время Позин и др.⁴² считают, что скорость «истинных» твердофазных реакций с повышением давлений должна возрастать из-за увеличения контакта между зернами. Затем она, конечно, может опять снизиться из-за уменьшения коэффициента диффузии.

Сверхбыстрая скорость процессов в ударной волне привлекает к себе внимание все большего числа ученых, хотя еще 10 лет назад общей точкой зрения было то, что при ударном сжатии гетерогенных поликристаллических смесей «может встречаться такой пестрый комплекс явлений, для которых нет никаких средств полного объяснения»⁴³.

К настоящему времени в литературе известны работы, в которых сделаны попытки рассмотрения бездиффузионных процессов. Так, Андерс и Лифшутц^{44, 45} после длительного обсуждения пришли к выводу, что алмазы в метеоритах образуются путем прямого твердофазного перехода под действием возникающей при ударе метеорита о Землю ударной волны. Обычные механизмы появления новой фазы (возникновение и рост зародышей), по их мнению, в ударных волнах работать не могут из-за крайней кратковременности процесса. Венторф и Бовенкерк⁴⁶, присоединяясь к их точке зрения, отмечают, что и рост зародышей из расплава также не может играть существенной роли из-за слишком малого времени и маловероятности протекания за это время диффузионных процессов в сколь либо заметной степени.

Либби⁴⁷, придерживаясь той же точки зрения, полагает, что полиморфные превращения в ударной волне проходят непосредственно во всей массе вещества без обычного требования роста новой фазы из предварительно возникающих центров кристаллизации. Другой стороной взглядов Либби является то, что процесс образования новых фаз в ударной волне делится на две части: образование «активированного комплекса» (причем под активированным комплексом понимается, как правило, вещество, сжатое до металлического состояния *), и превращение этого комплекса при расширении в новую фазу, устойчивую термодинамически при тех температурах и давлениях, когда теряет свою устойчивость активированный комплекс (т. е. металлическое состояние вещества). Считается, что ударное сжатие двух разных модификаций вещества (например, графита и алмаза) приводит к образованию тождественных активированных комплексов.

При рассмотрении процессов разложения или синтеза в ударных волнах неизбежно привлечение того или иного диффузионного механизма, позволяющего объяснить, каким образом, скажем, атомы металла и кислорода, соседствующие друг с другом в кристаллической решетке исходного окисла, оказываются после ударного сжатия рассортированными друг от друга и разделенными пространственно.

В то же время кажется маловероятным, что обычный механизм диффузии, подразумевающий продвижение отдельных атомов или ионов (или целых групп атомов) между окружающими их соседями, сильно сжатыми, к тому же при высоких давлениях, существующих за фронтом ударной волны, может за времена порядка 10^{-5} — 10^{-7} сек. привести к образованию частиц новой фазы, достигающих на практике размеров в 0,1 и более м.м. Этому противоречит обильный экспериментальный материал об уменьшении скорости диффузии при увеличении давления (см., например, ^{36—40}).

По-видимому, ключ к решению вопроса о необыкновенно высоких скоростях превращений, относящихся к первой части, следует искать в экспериментах по действию сверхвысоких статических давлений в сочетании со сдвигом сдавленного образца. Мысль о возможности такой аналогии для полиморфных превращений высказывали Дуглас и Варшаэр⁵².

4. СВЕРХВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫЕ ДЕФОРМАЦИИ

Многими авторами показано, что при обычных давлениях сдвиговые деформации могут существенно влиять на скорости химических и фазовых превращений в твердых телах (например, ^{53, 54}).

Аналогичных явлений можно было ожидать и при сверхвысоких давлениях. Однако оказалось, что в этих условиях сдвиговые деформации не только ускоряют процессы, но часто и в корне меняют их характер. Так, например, Бриджмен ^{55—58} установил, что окись висмута Bi_2O_3 , подвергнутая одновременному действию давления порядка 25—50 тыс. атм и сдвиговой деформации, распадается на металлический висмут и свободный кислород. Двуокись олова в этих условиях теряла часть кислорода и превращалась в моноокись, а металлическая медь и элементарная сера взаимодействовали с образованием моносульфида меди.

Большое внимание этому методу исследования уделили Верещатин с сотр. ^{59—66}. Ими было показано, что давление со сдвигом ускоряет некоторые полиморфные превращения; снижает температуру некоторых

* Многочисленные эксперименты в согласии с теорией показывают, что достаточно высокие давления переводят все вещества в металлическое состояние (например, ^{48—51}).

фазовых переходов; иногда вызывает фазовые переходы, которые в отсутствие сдвига не наблюдаются (например, у металлического лития); приводит к разложению ряда соединений (сульфида меди, окиси свинца, трехокиси молибдена и др.); позволяет осуществить ряд синтезов из элементов (сульфидов железа, никеля и кобальта и фосфидов магния и цинка).

Общей особенностью этих процессов является то, что высокие давления создают термодинамическую возможность их протекания, однако сами по себе они идут достаточно медленно из-за диффузионных ограничений. Если же во время действия этих давлений к исследуемому образцу прикладываются сдвиговые напряжения *, то процессы резко ускоряются и часто успевают пройти полностью за время сдвига. Например, Ларсен и Дрикамер⁶⁷ при исследовании действия высоких давлений на красную кровяную соль показали, что сдвиговые напряжения ускоряют процесс разложения этого соединения на желтую кровяную соль, циан и свободное железо в 10^{14} раз.

Ениколов и др.⁶⁸ обнаружили, что многие мономеры при статических давлениях в десятки тысяч атмосфер практически не полимеризуются без искусственно созданных центров полимеризации. При этих же давлениях в сочетании со сдвигом полимеризация протекает со значительными скоростями без внесения каких-либо дополнительных активных центров.

Теллер⁶⁹ считает, что явления сдвига при высоких давлениях могут играть определяющую роль в химических процессах, в частности, в превращении экзотермической реакции в реакцию, идущую взрывообразно. Однако он всю роль сдвиговых деформаций сводит к аккумулированию в веществе энергии, что, в свою очередь, помогает преодолевать активационный барьер между исходным и конечным состояниями вещества.

Лейзерович и др.¹⁹ проводят полную аналогию между экспериментами по ударному сжатию и экспериментами по действию давления со сдвигом, не учитывая специфики действия фронта ударной волны.

5. МЕХАНИЗМ СЖАТИЯ ВЕЩЕСТВА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

Рассмотрим механизм сжатия вещества ударной волной. В случае, если вещество при ударном сжатии не претерпевает никаких превращений, кривая ударной сжимаемости не имеет никаких особенностей. Ширина фронта ударной волны (область между исходным и конечным ударно-сжатым состоянием вещества) в этом случае очень мала: порядка величины свободного пробега в газах⁷⁰ и, по-видимому, порядка величины межатомных расстояний в твердых телах. Если же вещество при ударном сжатии претерпевает какое-либо превращение, эксперимент показывает, что в этом случае кривая ударной сжимаемости при интенсивности ударной волны, выше которой имеет место превращение, испытывает излом в ту или иную сторону, в зависимости от характера превращения. Фронт ударной волны в этом случае, как было предсказано Зельдовичем⁷¹ и, впоследствии неоднократно подтверждено экспериментально, размывается, уширяется, так как на превращение требуется конечное время.

Если превращение в ударных условиях происходит с увеличением объема, кривая ударной сжимаемости становится круче. Профиль давления во фронте стационарной ударной волны в таком веществе имеет вид, указанный на рис. 1, б. В принципе волны с таким профилем спо-

* Здесь полезно отметить, что пластичность большинства веществ увеличивается при росте давлений^{53, 54}.

помимо потенциальной энергии сжатия появляется еще и потенциальная энергия смещения, так что суммарная потенциальная энергия не минимальна⁷¹.

Минимум потенциальной энергии достигается при всестороннем сжатии, когда кристаллическая решетка деформируется симметрично. Симметричное сжатие кристаллической решетки ударной волной имеет место при давлениях ударного сжатия выше динамического предела прочности. В этом случае касательные напряжения в твердом теле превышают критические, и материал начинает течь. При рассмотрении процесса на атомарном уровне это означает, что при нелобовом столкновении смещение атомов вдоль ударного фронта становится настолько большим, что атомы получают некоторую свободу и не возвращаются больше на прежнее место, а останавливаются в том координационном окружении, которое соответствует возникшим при сжатии термодинамическим условиям (P , T). Если вещество при ударном сжатии выше динамического предела текучести в соответствии с диаграммой состояния не должно испытывать полиморфных превращений, то состояние вещества за фронтом ударной волны соответствует исходной кристаллической решетке, но с меньшими за счет всестороннего объемного сжатия параметрами. Если же в данных условиях термодинамически выгодной окажется новая решетка, произойдет полиморфное превращение.

Так как смещение атомов от положения равновесия, вызванное прохождением ударной волны, происходит в матрице исходной кристаллической решетки, возможно, что предположение Либби⁷² о том, что состояние ударно-сжатого вещества не зависит от выбора исходной модификации, не всегда справедливо. Доказательством этому может служить тот факт, что ударные адиабаты пиролитического графита и графита, содержащего домены ромбоэдрической структуры, различны. В первом случае переход в алмазную структуру не фиксируется⁷².

Из вышеприведенного рассуждения следуют два вывода. Во-первых, переход от упругого одноосного сжатия к объемному пластическому термодинамически и газодинамически равноценен полиморфному превращению. Во-вторых, явление полиморфизма под действием ударной волны не может иметь места при давлениях ниже динамического предела прочности исходного вещества.

Изменение объемов на кривой ударной сжимаемости при полиморфном превращении свидетельствует о глубокой степени превращения. В принципе здесь не исключено, что перестройка исходной кристаллической решетки непосредственно во фронте ударной волны приводит к образованию крупных монокристаллов новой фазы, которые затем разрушаются при снятии давления в волне разрежения. Однако, по-видимому, более вероятно,— и это следует из вышеприведенных соображений,— что во фронте ударной волны образуется большое количество мельчайших хаотически расположенных друг относительно друга зародышей новой фазы. Действительно, трудно допустить, что из хаоса, возникающего во фронте ударной волны, одновременно по всей поверхности последнего возникает строго упорядоченное расположение атомов, соответствующее кристаллической решетке новой фазы, т. е. по существу трудно допустить эпитаксиальный рост кристаллов новой фазы во фронте ударной волны. Но в этом случае необходимо объяснить, каким образом вещество, сплошь состоящее из зародышей, превращается в сравнительно крупные кристаллические образования, обнаруживаемые в ампулах сохранения. Некоторые соображения об этом будут высказаны ниже при рассмотрении возможного механизма химических превращений в ударной волне.

6. РОСТ ЧАСТИЦ НОВЫХ ФАЗ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

В кристаллических решетках положение атомов и межатомные расстояния определяются равновесием сил притяжения и отталкивания. Глубина потенциальной ямы, в которой находится каждый атом, характеризует прочность химической связи. При увеличении давления атомы кристаллической решетки сближаются, роль сил отталкивания возрастает и прочность химических связей уменьшается. Если вещество подвергнуть достаточно сильному давлению ($\sim 10^8$ atm), то, согласно Ка-пustinскому⁴⁸, возникает «универсальное металлическое состояние материи», характеризующееся полным исчезновением химических различий между атомами, а, следовательно, и исчезновением всех химических связей.

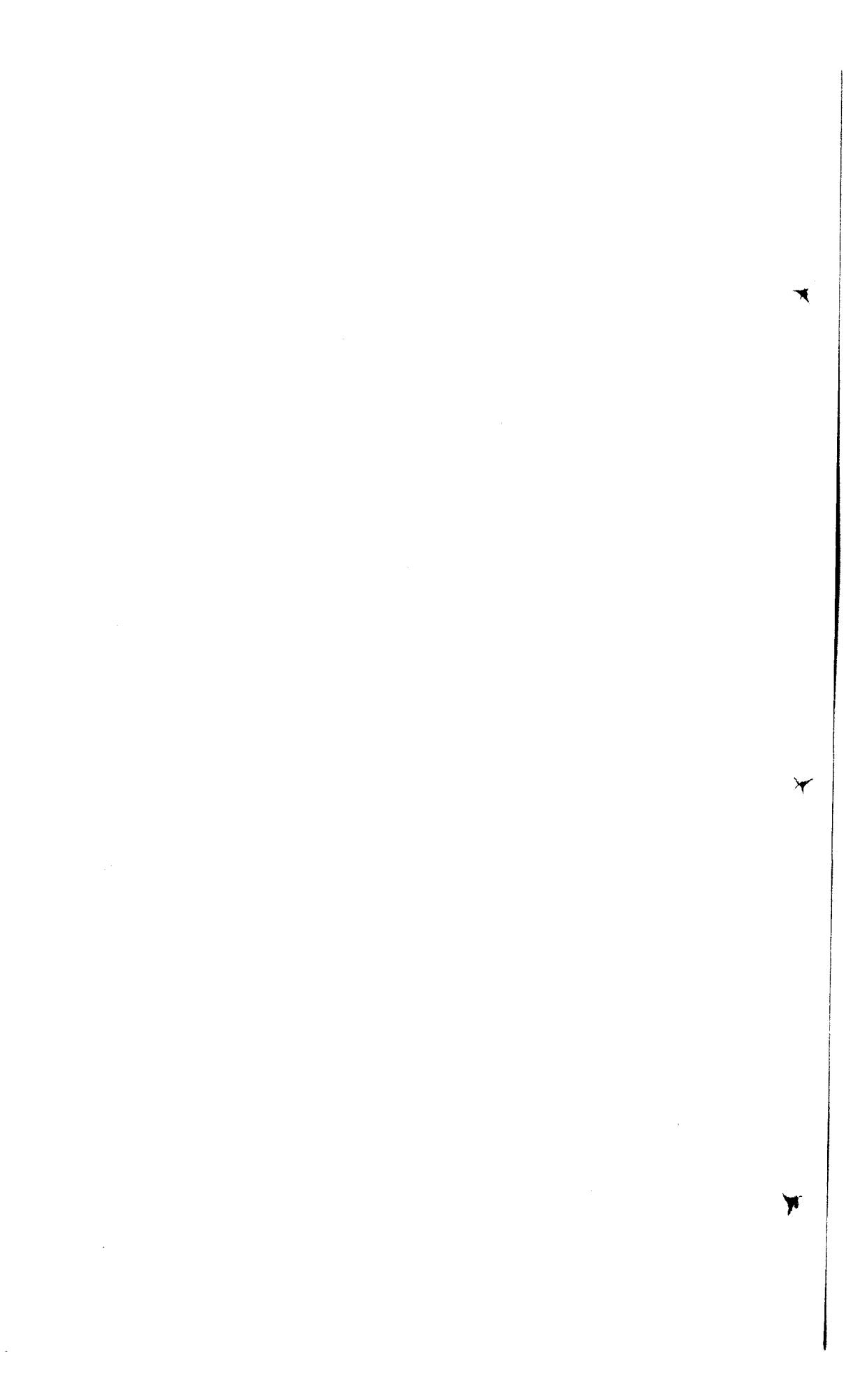
При ударном сжатии обычно мы имеем дело со значительно меньшими давлениями (10^5 — 10^6 atm), и поэтому речь может идти лишь об ослаблении химических связей. Дело осложняется, конечно, тем, что температура некоторых ударно-сжатых веществ при большой интенсивности ударных волн может достигать десятков тысяч градусов.

Естественно предположить, что ослабление прочности химических связей будет различным в различных случаях. Рассмотрим какое-либо соединение AB, разлагающееся при повышении давления. Можно представить себе такой случай, когда при нормальных условиях (P_0 , T_0) энергетически выгоднее связи A—B ($2E_{A-B}$ больше $E_{A-A} + E_{B-B}$), а при достаточно больших P и T энергетически выгоднее становятся связи A—A и B—B, т. е. при P_0 , T_0 устойчива фаза AB, а при P , T — фазы A и B. В этом случае после достижения давления P и температуры T термодинамические условия устойчивости фазы AB нарушаются и становится возможным разложение соединения.

Примеры таких превращений, найденные при изучении действия высоких статических давлений на вещества, описаны в литературе. Так, например, согласно⁷³, закись меди при 180 тыс. atm и 2000° диспропорционирует на металлическую медь и окись меди. Согласно⁷⁴ Pb₂O при 2 тыс. atm разлагается с выделением металлического свинца, а PbO₂ при 12 тыс. atm — на окись свинца PbO и кислород. Архаров и Булычев⁷⁵ сообщили, что повышение давления способствует разложению фазы Fe_{1-x}O на железо и Fe₃O₄ с одновременным уменьшением дефектности исходной фазы. Де Брис⁷⁶ показал, что Al₂SiO₅ при 25 тыс. atm и 1500° разлагается на корунд и силикатный расплав. С другой стороны, в работе³⁵ указано, что Коэсу при давлении 40 тыс. atm удалось получить вещество состава Al₂O₃·3SiO₂, которое при нормальном давлении синтезировать не удается. Все эти процессы идут сравнительно медленно.

Таким образом, высокие давления и температуры в ударной волне создают тот термодинамический фон, который определяет возможность или невозможность протекания как полиморфных превращений, так и химических реакций.

Импульс, сообщаемый атомам ударной волной, недостаточен для практического мгновенного взаимопроникновения реагирующих частиц исходной реакционной смеси. Достаточно напомнить, что α -частицы, летящие со скоростью на три-четыре порядка большими, чем скорости вещества в ударных волнах, задерживаются слоями толщиной в немногие десятки атомов. Еще, казалось бы, непонятнее факт осуществления процессов разложения, в которых требуется не перемещивание вещества на молекулярном уровне, а, наоборот, отделение разнородных атомов друг от друга; или процессов синтеза, где требуется и то и другое. Однако наличие пластических течений позволяет, как нам кажется, справиться с этим затруднением. Здесь имеется в виду наличие значительных пла-



7. СОПОСТАВЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ И СТАТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Интереснейшим аспектом проблемы исследования воздействия ударных волн на вещества является сопоставление статических и динамических исследований. Однако методологически это представляет довольно трудную задачу. Дело в том, что в статических исследованиях целью работ, как правило, бывает изучение P , T -диаграмм, в то время как при динамических исследованиях наиболее легко получаются данные о P , V -диаграммах. Экспериментальное определение температур в ударных волнах было осуществлено для крайне ограниченного круга соединений⁶. В других же случаях приходится ограничиваться расчетными данными, причем точному расчету поддаются только те ударные адиабаты, на которых нет изломов, или, точнее, только те участки ударных адиабат, которые лежат при давлениях ниже первого излома. В настоящее время такие расчеты проведены в основном для металлов³.

Другая методологическая трудность сопоставления статических и динамических данных состоит в том, что в большинстве случаев статические эксперименты проводятся при давлениях до 100 000 атм, а при динамических исследованиях публикуются обычно данные начиная лишь с 50—100 тыс. атм. Уменьшение начальной плотности (увеличение пористости) исследуемых образцов повышает температуру в ударной волне, что делает возможным использование динамических методов в области P , T -диаграммы, лежащей выше ударной адиабаты. Этого же результата можно добиться, исследуя предварительно подогретые монолитные образцы. В область P , T -диаграммы, лежащую ниже ударной адиабаты монолитного образца, в какой-то мере можно проникнуть, исследуя предварительно охлажденные образцы или применяя особые методы ударного сжатия, когда конечное давление в образце достигается ступенчато. Это снижает температуры, развивающиеся в образце при том же самом конечном давлении. Однако область P , T -диаграммы, непосредственно примыкающая к координате давлений, остается принципиально недоступной для динамических исследований.

В настоящее время лишь для очень малого круга веществ имеется сопоставимый экспериментальный материал динамических и статических исследований. В основном это металлы.

Так, например, могут быть сопоставлены P , T -диаграмма для железа⁷⁸ и данные, полученные при динамических исследованиях^{79, 80}.

Мак Куин и Марш⁷⁹ приводят данные для ударной адиабаты железа, полученные расчетным путем при обработке результатов исследования ударной сжимаемости железа. Точка пересечения ударной адиабаты в P , T -координатах с кривой фазового равновесия $\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \epsilon\text{-Fe}$ достаточно хорошо совпадает по величине давления с началом излома на кривой ударной сжимаемости (131 тыс. атм). Джонсон, Стэйн и Дэвис⁸⁰ изучили зависимость давления фазового перехода в железе от температуры, подвергая действию ударных волн предварительно подогретые или охлажденные образцы. При этом предполагалось, что при ударном сжатии температура практически не менялась, а давление перехода оценивалось по глубине слоя железа, в котором наблюдались необратимые фазовые изменения, и определенной авторами скорости затухания волн в железе. Несмотря на эти допущения и другие упрощения, применявшиеся при обработке результатов исследования, полученные данные вполне удовлетворительно согласуются с диаграммой состояния железа. Любопытно, что Джонсон с сотр. при опубликовании своей работы, кажется, не располагал сведениями о существовании ϵ -модификации железа. Су-

ществование этой модификации, устойчивой при высоких давлениях, было подтверждено Джемисоном и Лоусоном⁸¹ месяцем позднее при статических исследованиях, хотя некоторые предпосылки к получению этого результата можно было извлечь уже из работы Бэлчена и Дрикамера⁸².

Интересно также сопоставить данные статических и динамических исследований германия. На ударной адиабате этого элемента отмечены два излома⁸³, соответствующие началу пластических течений (44 ± 4 тыс. atm) и фазовому превращению (114—122 тыс. atm и 160°).

Значения, полученные для фазового перехода в германии динамическим методом, отличаются от результатов статических исследований, выполненных разными авторами в меньшей степени, чем сами эти результаты друг от друга^{78, 84}.

Статические^{78, 85} и динамические¹² данные для кремния аналогичны таким для германия. На ударной адиабате этого элемента также наблюдаются два излома, соответствующие, как и у германия, первому — началу пластического течения, второй — полиморфному превращению.

На рис. 4 изображена диаграмма состояния металлического висмута^{86, 87} и отмечены точки, соответствующие изломам на ударных адиабатах предварительно подогретых или охлажденных образцов этого материала⁸⁸. Изломы на ударных адиабатах висмута соответствуют, очевидно, переходу висмут-I — висмут-III. Область устойчивости фазы висмут-II, лежащая между ними, настолько узка, что на динамических кривых не отражается. Тот факт, что точка *x* находится в области устойчивости жидкой фазы, кажется в настоящее время непонятным. В целом, согласие динамических и статических экспериментов для висмута можно признать удовлетворительным.

Однако не всегда согласие между статическими и динамическими исследованиями хотя бы настолько хорошо. Так, например, первый излом на ударной адиабате графита, трактуемый, согласно², как соответствующий превращению графита в алмаз, лежит при давлении порядка 200 тыс. atm и температуре $\sim 300^\circ$, а в этой области *P*, *T*-диаграммы углерода⁷⁸ (рис. 5) нет никаких линий фазового равновесия. Если допустить, что согласие между статическими и динамическими исследованиями всегда должно быть хорошим, то этот переход можно было бы отнести лишь к метастабильному плавлению графита. Но для подтверждения такой точки зрения пока нет никаких данных.

Аналогичное положение наблюдается и у аналога кристаллического углерода — нитрида бора. Согласно Банди⁸⁹, плотные модификации нитрида бора — борон — начинают быть устойчивыми уже при сравнительно низких давлениях (не более 40 тыс. atm). Однако наши данные по ударной сжимаемости графитоподобного нитрида бора²¹ свидетельствуют о том, что фазовый переход начинается в динамических условиях лишь около 130 тыс. atm, хотя температура при этом не превышает 200—

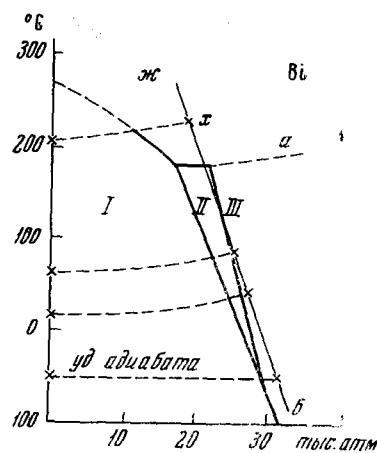
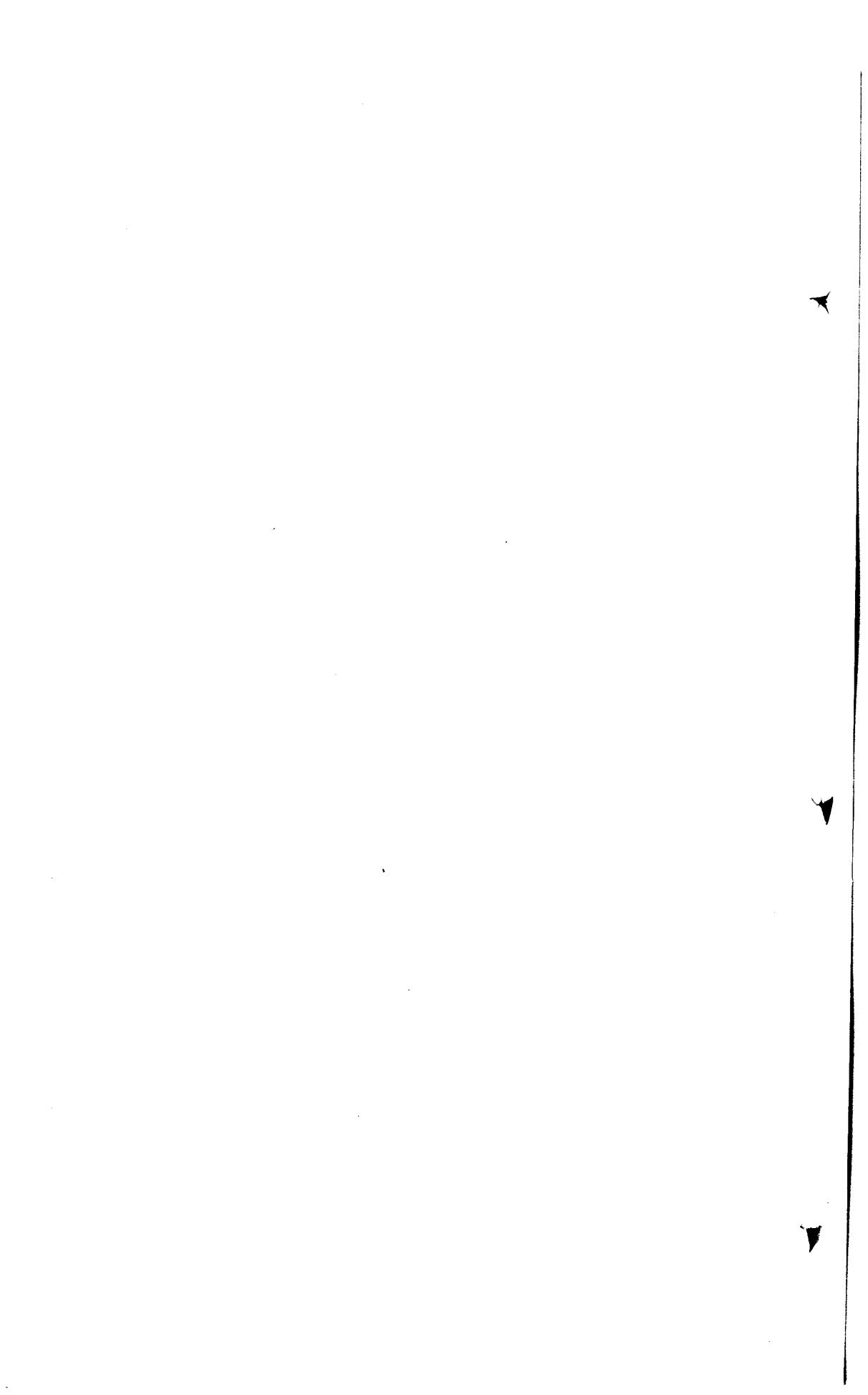


Рис. 4. Диаграмма состояния металлического висмута и данные, полученные в динамических экспериментах.
а — по^{86, 87}, б — по⁸⁸



никающих после прохождения ударной волны. Если остаточные температуры достаточно высоки, может произойти отжиг фаз, образовавшихся при высоких давлениях и метастабильных при обычных условиях. Так, несмотря на то, что ударные адиабаты указывают на практически полное превращение графита в алмаз при ударном сжатии, в сохраненных образцах температуры настолько велики, что образовавшийся алмаз почти полностью графитизируется. С другой стороны, мы уже упоминали о том, что во многих случаях до сих пор нет прямых доказательств протекания процессов именно в ударной волне за время существования высоких давлений. Не исключено, что многие процессы протекают исключительно за счет остаточных температур. Хорошим примером этому может служить изученное нами поведение окислов сурьмы, которые разлагаются вплоть до выделения металлической сурьмы,— если образцы сохраняются в железных ампулах, и остаются практически неизменными,— если для сохранения используются ампулы из меди. В первом случае появление металлической сурьмы полностью обусловлено взаимодействием окислов с материалом стенок ампулы.

* * *

Ударное сжатие конденсированных систем позволяет осуществлять ряд химических и фазовых превращений за необычно малые времена. Давления, создаваемые ударными волнами в настоящее время недостижимы для статических установок. В добавление к этому ударные волны позволяют одновременно воздействовать на вещества и весьма высокими температурами — до десятков тысяч градусов в ударной волне и до нескольких тысяч градусов после прохождения волн разгрузки.

Возможность работать с такими высокими параметрами факторов воздействия на вещество появилась у химии лишь в последние годы. Как во всякой новой области исследований, пока проблем и загадок гораздо больше, чем ответов на них. Делаются только первые шаги в направлении сближения и согласования динамических и статических исследований, в выяснении механизма процессов, протекающих в ударной волне.

Однако совершенно ясно, что выяснение закономерностей, управляющих превращениями в ударных волнах, даст в руки экспериментаторов не только оружие для добывания термодинамических величин в тех областях температур и давлений, которые в предвидимое будущее останутся недоступными другим методам; не только средство, позволяющее коренным образом воздействовать на кинетику многих процессов, но и предоставит возможность существенного изменения свойств многих веществ и получения их в новых, неизвестных ранее формах. Особую роль в этом сыграет, конечно, дальнейшая разработка экспериментальных способов сохранения веществ при снятии высоких давлений ударного сжатия и теоретическое изучение этой стороны проблемы.

До недавнего времени единственной задачей, которую ставили перед взрывом, было разрушение. Развитие исследований по воздействию ударных волн на вещество позволит поставить на повестку дня использование в синтетической химии энергии мощных взрывов, включая ядерные.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Bancroft, E. Peterson, S. Minshall, J. Appl. Phys., 27, 281 (1956).
2. J. Alder, R. H. Christian, Phys. Rev. Letters, 7 (10), 367 (1961).
3. J. Wackerly, J. Appl. Phys., 33, 922 (1962).
4. Г. А. Агадуров, А. Н. Дремин, С. В. Першин, В. Н. Родионов, Ю. Н. Рябинин, Ж. прикл. мех. и техн. физики, 1962, № 4, 81.

5. А. Н. Дремин, Г. А. Агадуров, ДАН, **128**, 261, 1959.
6. Л. В. Альтшуллер, М. Н. Павловский, Л. В. Кулешова, Г. В. Симаков, Физика тв. тела, **5**, 279 (1963).
7. А. Н. Дремин, С. В. Першин, В. Ф. Погорелов, Физика горения и взрыва, **1965**, № 4, 3.
8. С. Б. Кормер, К. Б. Юшко, Г. В. Кришкевич, Письма в ЖЭТФ, **1966**, № 2, 64.
9. С. Б. Кормер, М. В. Синицын, А. И. Фунтиков, В. Д. Урлин, А. В. Блинов, ЖЭТФ, **47**, 1202 (1964).
10. С. Б. Кормер, М. В. Синицын, А. Б. Кириллов, В. Д. Урлин, ЖЭТФ, **48**, 1033 (1965).
11. В. Д. Урлин, А. А. Иванов, ДАН, **149**, 1303 (1963).
12. Л. В. Альтшуллер, Усп. физ. наук, **85** (2) 197 (1965).
13. Ю. Н. Рябинин, Ж. техн. физики, **26**, 2661 (1956).
14. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, Научно-техн. проблемы горения и взрыва, **1965**, № 1, 103.
15. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, Е. В. Дулепов, М. Г. Ермаков, В. М. Кудинов, Физика горения и взрыва, **1965**, № 4, 78.
16. Г. А. Агадуров, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, А. И. Лазарев, Там же, **1966**, № 4.
17. С. В. Першин, А. Н. Дремин, Там же, **1966**, № 4.
18. J. Kimitaga, Japan. Appl. Phys., **1963**, 312.
19. L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, A. Shamgar, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1453 (1966).
20. P. S. DeCarly, J. C. Jamieson, Science, **133**, 1821 (1961).
21. Г. А. Агадуров, З. Г. Алиев, Л. О. Атовмян, Т. В. Бавина, Ю. Г. Бородько, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, А. Х. Мураневич, С. В. Першин, ДАН, **172**, 1066 (1967).
22. С. С. Бацанов, Г. Е. Блохина, А. А. Дерибас, Ж. структ. химии, **6**, 227 (1965).
23. J. D. Кеппеду, W. B. Венедикт, Phys. Rev., **140**, II—IA, 388 (1965).
24. А. А. Дерибас, Н. Л. Добречов, В. М. Кудинов, Н. И. Зюзин, ДАН, **168**, 665 (1966).
25. P. S. DeCarly, J. C. Jamieson, J. Chem. Phys., **31**, 1675 (1959).
26. D. R. Sechrist, J. D. Mackenzie, The Glass Industry, **45**, 408 (1964).
27. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, С. А. Кутолин, Научно-техн. проблемы горения и взрыва, **1965**, № 2, 52.
28. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, С. А. Кутолин, Неорг. материалы, **2**, 87 (1966).
29. Г. А. Агадуров, З. Г. Алиев, Л. О. Атовмян, Ю. Г. Бородько, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, А. Х. Мураневич, Н. П. Храмеева, Там же, **3**, (1967).
30. С. С. Бацанов, С. С. Дербенев, А. А. Дерибас, Е. В. Дулепов, И. В. Костырева, С. А. Кутолин, В. М. Нигматулина, И. Г. Юделевич, Физика горения и взрыва, **1966**, № 3, 110.
31. Г. А. Агадуров, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, А. Н. Дремин, Т. Н. Игнатович, А. Н. Михайлов, В. Л. Тальрозе, П. Я. Ямпольский, ДАН, **165**, 851 (1965).
32. В. А. Веретениников, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов, Физика горения и взрыва, **1966**, № 3, 95.
33. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. Л. Тальрозе, П. А. Ямпольский, Письма в ЖЭТФ, **3**, 209 (1966).
34. Л. Ф. Верещагин, Н. Д. Зелинский, А. М. Полякова, Н. С. Дугина, Н. С. Фатеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 469.
35. Ф. Дакилл, Р. Рой, Современная техника сверхвысоких давлений, «Мир», М., 1964, стр. 265.
36. С. Т. Tomizuka, Progress in very high pressure research, 1961, стр. 266.
37. R. H. Dickerson, R. C. Lowell, C. T. Tomizuka, Phys. Rev., **137**, N 2A, A-613 (1965).
38. F. R. Вопалло, С. Т. Tomizuka, Phys. Rev., **137**, N 4A, 1264 (1963).
39. Свенсон, Физика высоких давлений, ИЛ, М., 1965, стр. 232.
40. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, Изд. АН СССР, М., 1960.
41. E. Hilliard, J. W. Cain, General Electric Research Laboratory, 5th enectedy, N. Y., USA.
42. М. Е. Позин и др., Ж. прикл. химии, **27**, 376 (1954).
43. Nature, **178**, 1146 (1956).
44. E. Anders, Ast. J., **134**, 1606 (1961).