

УДК 541.12.034.2 : 036

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Ададуров Г. А.

Изложены результаты работ по созданию комплекса систем для сохранения образцов конденсированных веществ, испытанных воздействию динамических давлений при различном характере нагружения образцов: при однократном и ступенчатом ударном сжатии, а также при сжатии, близком к изотропическому. Рассмотрены условия сжатия вещества в ампулах сохранения при использовании цилиндрической и плоской схем нагружения. Даны примеры протекания в этих условиях различных химических процессов. Основное внимание уделено реакциям органических веществ.

Библиография—90 ссылок.

Оглавление

I. Введение	555
II. Поведение веществ в условиях нагружения сходящимися волнами	559
III. Плоское динамическое нагружение	563
IV. Реализация заданных термодинамических условий при динамическом нагружении конденсированных веществ	568
V. Химические синтезы и получение сверхтвердых материалов непосредственно в волне детонации	574
VI. Роль пластической деформации в динамических экспериментах и возможность сопоставления результатов динамических и статических воздействий	574

I. ВВЕДЕНИЕ

В послевоенные годы были предложены и развиты новые методы получения высокого давления в конденсированной среде, основанные на использовании мощных ударных волн (УВ). Ударные волны создаются в исследуемом веществе, в частности, действием волн детонации химического взрывчатого вещества (ВВ) на образец, находящийся в контакте с зарядом, или ударом тел, разгоняемых до больших скоростей продуктами детонации ВВ. В конденсированных (твердых или жидких) ВВ в единице объема сконцентрировано до $8 \cdot 10^6$ кДж/м³ химической энергии; высвобождение ее происходит в режиме детонации, т. е. в ходе сверхзвукового распространения фронта экзотермического химического превращения по ВВ. После резкого возрастания давления на ударном фронте происходит его спад, вызванный протеканием химического процесса в зоне реакции. В конце зоны реакции происходит расширение продуктов детонации и их ускорение в сторону распространения зоны реакции. Смесь газообразных продуктов в конце зоны реакции имеет плотность до 2,5 г/см³. Детонационная волна распространяется с постоянной скоростью, потому что потери энергии УВ непрерывно восполняются энергией, выделяющейся в результате химического превращения новых порций ВВ.

Детонационная волна возбуждает в примыкающей среде УВ, интенсивность которых зависит от мощности ВВ и динамической жесткости среды $\rho_0 D$, где ρ_0 — начальная плотность материала образца, D — скорость фронта УВ. Например, при детонации ВВ со скоростью $\sim 8 \cdot 10^3$ м/с в контактирующем с зарядом ВВ стальном бруске будут развиты давления ~ 45 ГПа. Эксперимент показывает, что если детонацией этого же ВВ разогнать металлическую пластину, то при ударе этой пластины о сталь в образце могут быть получены втрое большие давления.

Поведение газов и конденсированных веществ при их сжатии с помощью УВ имеет существенное различие. При распространении УВ по

газу благодаря его большой сжимаемости уже небольшие давления вызывают сильное сжатие и значительное повышение температуры. Давление в газе имеет тепловое происхождение и всегда пропорционально температуре. При высоких температурах в газах протекают различные физико-химические процессы: возбуждение молекулярных колебаний, диссоциация, ионизация, химические реакции.

Конденсированное вещество при сжатии УВ ведет себя иначе, поскольку для повышения его плотности необходимо преодолевать силы отталкивания атомов друг от друга. Поэтому при ударном сжатии, кроме «теплового» давления, возникает внутреннее давление нетеплового характера. С увеличением сжатия растет первая составляющая давления, связанная с тепловым движением атомов, что приводит к наличию предельных степеней сжатия. Этого не происходит при изознтропическом или изотермическом сжатиях, где повышение давления всегда приводит к увеличению плотности.

Первые исследования показали результативность использования метода ударного сжатия для изучения динамической сжимаемости (ударных адиабат) металлов, получения нулевых изотерм и полуэмпирических уравнений состояния в области давлений до нескольких сотен ГПа и температур $\sim 10^4$ К [1, 2]. Отметим, что в работе [3] был впервые обнаружен излом на ударной адиабате железа при 13 ГПа; это явилось первым свидетельством возможности изменения структуры вещества в ходе ударного сжатия.

Методы регистрации ударных адиабат основаны на измерении скорости фронта волны D и массовой скорости вещества за фронтом u (в действительности измеряется скорость свободной поверхности образца, которая близка к удвоенной массовой скорости). Зная эти кинематические параметры УВ, можно из законов сохранения массы, количества движения и энергии, имеющих вид:

$$\rho = \frac{1}{V} = \rho_0 \frac{D}{D-u}, \quad P = \rho_0 D u, \quad \Delta E = \frac{1}{2} P (V_0 - V)$$

определить термодинамические характеристики вещества — его плотность $\rho = 1/V$, давление P и увеличение удельной внутренней энергии ΔE . Измерения D и u проводятся с помощью электрических контактов центральной части образца, не затронутой волнами разгрузки (детали методики см. в обзоре [1]).

Последовательное изучение динамической сжимаемости сложных неорганических соединений проводилось в ИХФ АН СССР, начиная с 1957 г. Многие из этих соединений имеют очень высокие динамические пределы текучести — до 10 ГПа и более. Распространение упругих волн с подобными амплитудами не давало возможности исследовать в широком интервале давлений сжимаемость таких веществ в монокристаллическом состоянии известными в то время методами, основанными на регистрации скоростей УВ и свободной поверхности. Поэтому был предложен и реализован «смесевой» метод [4], основанный на изучении сжимаемости смеси частиц исследуемого вещества с пластичной средой, например парафином, ударная адиабата которой известна. Этот метод позволил изучить объемную динамическую сжимаемость таких прочных веществ как кристаллический кварц [5], стекло [6] и полевошпат [7] даже при низких давлениях.

Для исследования сложной структуры фронта УВ в упруго-пластической области или при фазовых переходах был применен электромагнитный метод [6], ранее использовавшийся для измерения скоростей продуктов взрыва. Этот метод дал возможность проследить за эволюцией сложных волновых структур по мере их распространения в стекле [6], бромистом и хлористом калии [8], плавленном кварце [9].

Проведенные исследования показали, что все вещества, указанные выше, а также мрамор [10] претерпевают структурные изменения, происходящие во время сжатия т. е. за времена менее 10^{-6} с. Изучение ударной сжимаемости графита [11] показало, что и этот важный объ-

ект имеет аномальную сжимаемость при давлениях 20—40 ГПа, что было интерпретировано как превращение в алмаз. Излом при 60 ГПа, обусловленный, как полагали авторы [11], переходом углерода в металлическое состояние, оказался результатом методической ошибки, что было доказано в нескольких работах, например [12, 13]. Этот ошибочный результат послужил основанием для построения диаграммы состояния углерода [14] в области высоких параметров, и, к сожалению, до сих пор используется многими авторами.

Упомянутые выше методики не ставили своей целью сохранение образцов: после регистрации того или иного параметра образец исследуемого вещества разрушался и утрачивался. Поэтому, хотя эти методики и дают информацию об интервале давлений, в котором происходит изменение состояния вещества, о структуре фронта УВ, об изменении электрических и оптических параметров вещества, мы по существу получаем лишь косвенные данные о тех превращениях, которые претерпело вещество. Этими превращениями обусловлено аномальное поведение ударных адиабат, обнаруженное для целого ряда веществ [3—16]. Уже в первых работах [3—11] было найдено, что аномалии на ударных адиабатах, связанные с возможными структурными превращениями изученных веществ, имели место при относительно низких давлениях в интервале 10—40 ГПа, при которых сохранение образцов оказывалось вполне возможным; поэтому дальнейшие исследования развивались по пути создания специальных конструкций (ампул сохранения).

Сложность сохранения образцов после ударного сжатия, особенно при сверхвысоких давлениях, обусловлена наличием в волнах разрежения, сильнейших растягивающих напряжений, приводящих к разрыву металлических контейнеров и утрате исследуемых образцов. При конструировании сохраняющих устройств основная задача состоит в том, чтобы выявить такие области рабочего объема, где не происходит взаимодействия волн разгрузки и отсутствуют значительные макропластические деформации. Соответствующее расположение ампул с образцами в основном и определяет успех при создании сохраняющих методик.

Первые работы по изучению сохраненных после ударного сжатия веществ появились в конце 50-х годов. Прежде всего следует назвать работу [17], посвященную исследованию физико-химических превращений веществ под действием УВ. В этой работе описаны эксперименты по ударному воздействию на вещества, помещенные в цилиндрические ампулы сохранения. Было показано, что в результате сжатия произошло частичное разложение парафина, NaCl , CuSO_4 , MgCO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; сера же претерпела фазовое превращение. Другие исследования сохраненных веществ обнаружили разложение $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ с понижением валентности металла [18] и аморфизацию SiO_2 [19]. Важный результат был получен в работе [20]: после ударного сжатия графита в цилиндрической ампуле было выделено небольшое количество мелкодисперсных алмазов. Результаты исследований образцов металлов (железа, стали, меди, алюминия) и некоторых других технически важных материалов, сохраненных после ударного сжатия, опубликованы в работах [21, 22]. С 1960 г. начали также развиваться исследования по упрочению и сварке металлов взрывом (см. монографию [23]). Большое внимание уделялось взрывному прессованию порошковых материалов.

В перечисленных работах недостаточно описаны детали эксперимента и условия ударного нагружения образцов, а также степень макропластических деформаций ампул. Характер взаимодействия УВ с веществом в то время еще не был изучен.

Для лучшего понимания рассматриваемых в настоящей статье вопросов рассмотрим общий характер изменения давления и температуры в образце в экспериментах с сохранением, т. е. когда образец испытывает воздействие всего цикла ударного сжатия, включая и волны разгрузки.

На рис. 1 приведены идеализированные зависимости давления и температуры от времени в условиях динамического сжатия, под кото-

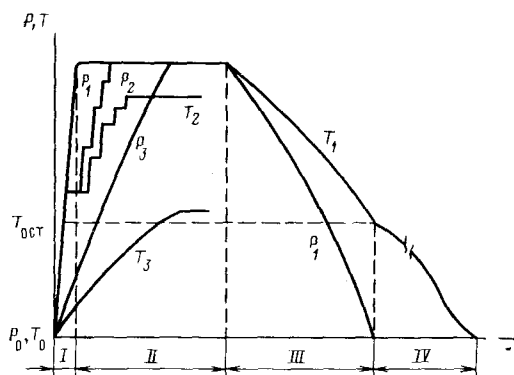


Рис. 1

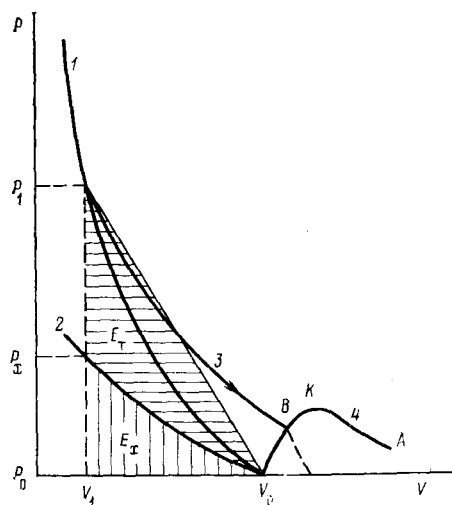


Рис. 2

Рис. 1. Идеализированные зависимости P и T в некоторой точке образца от времени при однократном (P_1, T_1) и многократном (P_2, T_2) ударном сжатии и при динамическом изоэнтропическом сжатии (P_3, T_3). Скорость охлаждения вещества на участке III не менее 10^8 град/с

Рис. 2. Зависимости $P(V)$ при ударном сжатии вещества и разгрузке: 1 — ударная адиабата, 2 — кривая холодного (упругого) сжатия, 3 — адиабата разгрузки. Заштрихованные области отвечают холодной (E_x) и тепловой (E_t) составляющим полной энергии сжатого образца; 4 — кривая, разделяющая области однофазного и двухфазного состояния вещества

рым мы будем понимать сжатие вещества при различном характере нагружения: от сжатия одно- и многоступенчатыми УВ до динамического изоэнтропического (точнее, приближающегося к изоэнтропическому) сжатия (ДИС). В случае однократного сжатия образца рост P и T происходит одновременно и очень быстро (за 10^{-12} — 10^{-9} с) во фронте УВ (область I); фаза сжатия продолжается 10^{-6} с (область II). Затем давление снимается изоэнтропическими волнами разгрузки, а температура (из-за необратимости ударного сжатия) уменьшается только до некоторой величины $T_{ост}$ (область III). Дальнейшее охлаждение уже ненагруженного вещества происходит по обычным законам теплопроводности (область IV). Высокие остаточные температуры, сохраняющиеся в области IV, могут приводить к ликвидации (отжигу) образовавшейся при сжатии фазы и (или) протеканию химических реакций.

На рис. 2 приведены ударная адиабата (1), кривая холодного сжатия (2), адиабата разгрузки (3) и кривая (4), разделяющая области однофазного и двухфазного состояния вещества; ее ветвь V_0K до критической точки K представляет собой кривую кипения (начала парообразования), а ветвь KA — кривую насыщенного пара (начала конденсации).

Если амплитуда УВ не велика, то в результате сжатия вещество из начального состояния P_0V_0 попадает в состояние, например P_1V_1 (см. рис. 2). При разгрузке системы меняются вдоль изоэнтропической кривой разгрузки (показано стрелкой на рис. 2, см. кривую 3), которая пересекается с кривой кипения в точке B , после чего твердое тело в принципе должно было бы вскипеть. Однако скорость этого процесса ничтожна при низких температурах порядка сотен и даже тысяч градусов (для металлов), и в действительности твердое тело продолжает расширяться и охлаждаться до нулевого давления по адиабате «перегретой жидкости», показанной на рис. 2 пунктиром.

Если УВ очень мощная и внутренняя энергия нагретого вещества во много раз превосходит энергию связи между атомами (равную теплоте испарения при $T=0$), то при расширении вещества до $P=0$ в области

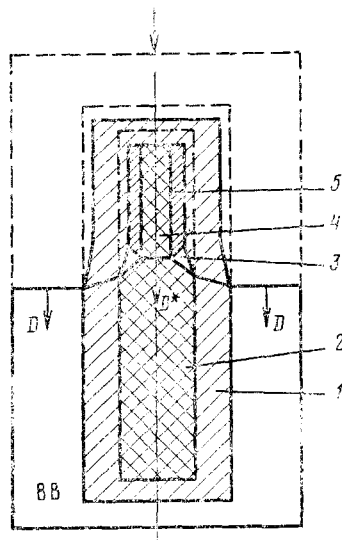
выше точки K оно может полностью испариться. Подробно этот вопрос разобран в книге [2] (см. с. 550).

Ниже рассмотрены различные конструкции ампул сохранения, которые предназначены для динамического сжатия конденсированных веществ с целью осуществления различных физико-химических превращений. Основное внимание уделено условиям сжатия вещества при различном характере нагружения; приведены некоторые результаты, иллюстрирующие возможности метода динамического воздействия.

II. ПОВЕДЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ НАГРУЖЕНИЯ СХОДЯЩИМИСЯ ВОЛНАМИ

Цилиндрические ампулы сохранения являются основным средством проведения динамических экспериментов с химическими целями. На рис. 3 изображена цилиндрическая металлическая ампула и помещенное в ней исследуемое вещество; ампула располагается по оси заряда ВВ. В результате детонации ВВ скользящая по цилиндру детонационная волна возбуждает в нем и в исследуемом веществе сходящуюся конусообразную ударную волну. Эта волна преобразуется в трехударную конфигурацию, которая распространяется на стационарном участке со скоростью, равной скорости детонации используемого ВВ [24]. Трехударная конфигурация возникает в твердых (сплошных и пористых) веществах и в жидкостях.

Рис. 3. Принципиальная схема сжатия вещества в цилиндрической ампуле, D — скорость детонации ВВ, D^* — скорость распространения головной УВ; 1 — металлическая ампула, 2 — исследуемое вещество, 3, 4 — области однократного сжатия за фронтом падающей и головной УВ, 5 — область двукратного сжатия за фронтом падающей и отраженной УВ. Штриховыми линиями показано исходное положение ВВ, ампулы и образца



Детальные исследования показали [25], что существует линейная зависимость между диаметром головной волны (волны Маха), занимающей центральную часть трехударной конфигурации, и диаметром образца. Существенно, что в центральной части ампулы исследуемое вещество испытывает однократное ударное сжатие головной волной, а у стенок ампулы — двукратное: падающей и отраженной УВ. Это приводит к тому, что при одинаковом конечном давлении ударный разогрев вещества в центре образца намного больше, чем у стенок ампулы. По длине образца условия сжатия также различаются. Практически всегда можно выделить три зоны: область, где происходит образование трехударной конфигурации, область стационарного распространения волны и область у дна ампулы, где может происходить дополнительное сжатие вещества под действием УВ, отраженной от дна. Таким образом, в одном эксперименте вещество, находящееся в различных зонах цилиндрического образца, претерпевает нагружение различного характера.

Обнаруженная связь скорости распространения трехударной конфигурации со скоростью детонации используемого заряда ВВ дала воз-

возможность без специальных прямых измерений (при известной ударной адиабате изучаемого вещества) определять величину развиваемых давлений. Оказалось, что очень просто получать давления в несколько сотен ГПа. Так, использование ВВ, имеющего скорость детонации $\sim 8 \cdot 10^3$ м/с, дает в монолитных образцах из вольфрама максимальное давление ~ 500 ГПа, хлористого натрия — 60 ГПа и плексигласа ~ 35 ГПа. Чтобы увеличить давление, например в соли, достаточно смешать и уплотнить порошки вольфрама и соли. При небольшом содержании хлористого натрия за счет многократного сжатия и выравнивания давления в образце будут достигнуты давления, близкие к 500 ГПа.

Следующим важным фактором явилось наличие сильнейших пластических деформаций в рабочем объеме ампул цилиндрического типа с осевым заполнением [26]. Частицы вещества в таких условиях могут перемещаться относительно друг друга на значительные расстояния в направлении распространения трехударной конфигурации, особенно в центральной части ампулы. Очевидно, что такие условия должны способствовать разложению химических соединений, существенно ускорять диффузионные процессы и облегчать химические взаимодействия веществ. Была сделана попытка разделить продукты разложения, воспользовавшись интенсивными пластическими течениями [26]. С этой целью незначительное количество (0,5 масс.%) исследуемого вещества, например окисла, смешивали с измельченным кварцем и смесь подвергали ударному воздействию. После опыта металлическую оболочку растворяли в соляной кислоте при нагревании. Оставшийся монолитный кварцевый штабик сошлифовывали и полировали. Шлифы исследовали под микроскопом. Такая методика позволила увидеть следы продвижения частиц материала ампулы в исследуемом образце, а также следы пластических деформаций, выявляемые за счет изменения окраски исследуемого вещества при химическом превращении. С целью предохранения исследуемых веществ от загрязнения применялись кварцевые или стеклянные вкладыши, которые полностью задерживали их продвижение в образец. В этих экспериментах было показано, что при пластических течениях, имеющих место в ампулах сохранения при ударном сжатии, частицы вещества могут перемещаться по ходу УВ на расстояние в 2—3 и более сантиметров.

Описанным методом было исследовано поведение более шестидесяти окислов в идентичных условиях ударного сжатия. Специальные измерения показали, что в пористом кварце ($\rho_0 = 1,48$ г/см³, а следовательно, и в исследованных окислах, развивалось давление ~ 48 ГПа; концентрация энергии при этом составляла $E = 1,2 \cdot 10^6$ кДж/кг. Способность окислов к разложению при ударном сжатии определялась величиной энтальпии ΔH_{298}^0 процесса отщепления одного грамм-атома кислорода. Были исследованы окислы с ΔH_{298}^0 от 62,8 ккал/г-атом (Ag_2O) до 211,0 ккал/г-атом (CaO). Оказалось, что граница разложения при указанном воздействии соответствует величине, которая всего на 20% ниже общей энергии ударного сжатия [26].

Для обеспечения химической чистоты экспериментов было необходимо выяснить степень загрязняемости исследуемых веществ материалом стенок ампул в зависимости от свойств веществ и условий динамического воздействия. С этой целью химико-аналитическим методом определялась загрязняемость железом хлористого натрия и окиси алюминия, помещаемых в ампулы из стали-65. При этом хлористый натрий использовался в виде порошка или наплавлялся в вакууме во внутреннюю часть ампулы. После проведения эксперимента ампулу вскрывали, исследуемое вещество извлекали и исследовали распределение железа по длине и по радиусу ампулы. Полученные результаты показали, что если исходный образец представляет собой монолит, то материал стенок ампул практически не проникает в исследуемое вещество. Если же ампула заполняется порошком, особенно таким трудноуплотняемым, как Ag_2O_3 (в экспериментах начальная плотность Ag_2O_3 составляла 1,1 г/см³, а порошкообразного NaCl — 1,9 г/см³), то загрязнение образца же-

лезом достигало нескольких десятых процента [27]. В этой работе было показано, что если по каким-либо причинам не удастся использовать монолитный образец, то можно применять предварительное ударное сжатие за счет детонации маломощного заряда ВВ, которое вызывает лишь незначительное загрязнение исследуемого вещества, но хорошо его опрессовывает. Наряду с этим достигается и резкое снижение максимальной температуры, развивающейся при повторном сжатии, поскольку образец был предварительно уплотнен.

Воздействие УВ на пористые вещества, как правило, приводит к образованию более или менее монолитных цилиндров, обладающих в большинстве случаев характерной структурой: вдоль оси проходит нитевидная полость диаметром 0,1—0,5 мм. Образование этой полости обусловлено взаимодействием волн разгрузки. В нижней части образца иногда образуется каверна диаметром 1—3 мм.

При определенных условиях (высокие давления и небольшая энергия кристаллической решетки исследуемого вещества) в центре ампулы может происходить не только плавление, но и испарение вещества. В работе [28] методом радиоактивных изотопов установлен факт переноса вещества в направлении, противоположном распространению УВ.

По завершении процесса во всем объеме цилиндрического образца отмечается характерная микроструктура, возникающая обычно при радиальной кристаллизации расплавленного металла в трубке при равномерном внешнем охлаждении. Эта особенность ударного сжатия вещества в цилиндрических ампулах связана с различием остаточных температур вещества и стенок металлической ампулы. Особенно велико это различие при исследовании образцов в пористом состоянии, когда остаточная температура вещества может достигать нескольких тысяч градусов, а металлической ампулы — сотен градусов. В результате создаются условия для быстрого охлаждения и закалки исследуемого вещества. Например, в случае пятиокси ниобия оценки показывают [29], что время полной кристаллизации расплава составляет $\sim 0,3$ с, а линейная скорость кристаллизации равна 0,05 м/с; для вольфрама эти величины составляют 0,005 с и 0,3 м/с соответственно.

В большинстве случаев в цилиндрических ампулах исследуют образцы пониженной плотности, в порах которых находится воздух при атмосферном давлении. Можно считать, что за время ударного сжатия при малых размерах частиц в таких системах происходит выравнивание давления, однако термическое равновесие не устанавливается. Из-за небольшой массовой доли воздуха его температурный вклад невелик, и средняя температура смеси будет незначительно отличаться от температуры твердого компонента, хотя в начальный момент сжатия воздух в порах был разогрет намного сильнее. При сильном ударном сжатии пористая среда испытывает большую объемную деформацию и, как следствие, больший разогрев по сравнению со сплошным веществом, сжатым до того же конечного давления [1]. Даже при ударном сжатии предварительно вакуумированных пористых образцов развиваемые температуры могут составлять десятки тысяч градусов, и часть вещества переходит в плазменное состояние [30]; при этом может возникать тепловая эмиссия электронов [31].

Ударное сжатие пористых веществ не связано с большими трудностями при решении проблемы сохранения продуктов сжатия. Сложности возникают, когда исследуемые объекты разлагаются или реагируют с выделением большого количества газа, и особенно, когда поры предварительно заполнены сжатыми до высоких давлений или сжиженными газами. Как правило, обычные ампулы в этих случаях разрывает большим внутренним давлением. Для того, чтобы сохранить ампулу без разрыва, необходима разработка специальных конструкций. Очевидно, что сохранению ампулы должна способствовать ситуация, когда при сжатии газ частично или полностью реагирует с одним из компонентов образца с образованием твердого продукта. Было показано [27], что сжатие окислов, фторидов, хлоридов, нитридов и сульфатов

одно-, двух-, четырех- и шестивалентных элементов не приводило к разрушению ампул. Такие сравнительно легко разлагающиеся соединения, как медный купорос, дигидрат хлорида бария, парафин, оксинитрид фосфора, гидрат фторида никеля, и такие легко летучие при обычных условиях вещества, как сера или ртуть, в специально разработанных ампулах также хорошо сохранялись. Ампулы сохранялись без разрушения и при воздействии на перечисленные ниже объекты. При ударном сжатии гидрата фторида никеля в результате прошедшего глубокого гидролиза выделялись значительные количества свободной воды и фтористого водорода; оксинитрид фосфора практически полностью разлагался на азот, фосфор и низшие окислы фосфора, а медный купорос частично разлагался до свободной меди.

Были проведены систематические исследования по разработке конструкций ампул сохранения цилиндрического типа, позволяющих осуществлять ударное сжатие смесей твердое вещество — сконденсированный газ с целью проведения различных химических взаимодействий [32]. Задача сохранения сконденсированных газов после сжатия их в УВ сопряжена со значительными трудностями. Во-первых, металлы при низких температурах становятся хрупкими, что увеличивает вероятность разрушения ампул. Во-вторых, большая сжимаемость сконденсированных газов приводит к значительным деформациям ампул при сжатии и разгрузке, которые при повышенной хрупкости материала ампулы приводят к ее разрушению. В-третьих, даже если при сжатии не происходит испарения сжиженного газа, то в результате воздействия высоких остаточных температур после разгрузки происходит его переход в газообразное состояние, что создает высокие давления внутри ампулы, способные ее разорвать. Однако специальные конструкции ампул, предусматривающие удаление избытка газов, позволяли сохранить твердые продукты.

В результате проведенных исследований были осуществлены взаимодействия различных веществ с жидким азотом и твердой углекислотой. В частности, показана возможность образования нитрида и карбида ниобия при ударном сжатии смеси порошка ниобия с жидким азотом и углекислотой [32]. При взаимодействии разных металлов с водородом получены водородсодержащие соединения титана, марганца, а также других веществ. Показано, что в качестве источника водорода в таких взаимодействиях могут быть использованы предельные углеводороды и вода [33].

С целью получения CO_2 в твердом состоянии при нормальных условиях были предприняты попытки окисления SiC в условиях ударного сжатия [34]. Ударному сжатию в ампулах сохранения подвергали смеси порошка SiC с газообразным или жидким кислородом. Исследование продуктов сжатия методами рентгенографии и ИК-спектроскопии показало, что при взаимодействии кислорода с SiC происходит окисление последнего с образованием немолекулярной решеточной структуры. Нагревание окисленного SiC до 800—1300 К удаляет окисные формы углерода. Цилиндрическая ампула может быть усовершенствована. Для того, чтобы упростить картину волновых взаимодействий и устранить головную волну, достаточно по оси ампулы вставить металлический стержень. В этом случае ударному сжатию будет подвергаться образец в форме цилиндрического слоя. Такая конструкция может быть использована для осуществления структурных превращений [35] и в технологии — для прессования трубок.

Таким образом, возникновение очень высоких давлений, температур и макропластических деформаций образцов в цилиндрических ампулах сохранения положительно влияет на протекание многих физико-химических процессов. Однако эти условия и сложная картина волновых взаимодействий в исследуемых образцах ограничивают возможности изучения закономерностей поведения веществ при динамическом сжатии класс которых ограничен в основном, металлами и тугоплавкими соединениями.

III. ПЛОСКОЕ ДИНАМИЧЕСКОЕ НАГРУЖЕНИЕ

Создание устройств для сохранения веществ, подвергнутых сжатию плоскими УВ, обеспечило возможность реализации динамического воздействия при более низком максимальном давлении, но при более простой, по сравнению с цилиндрической схемой, картине волновых взаимодействий. Плоское нагружение также выгодно отличается от нагружения сходящимися волнами тем, что параметры УВ доступны измерению, а условия нагружения управляемы.

1. Экспериментальная техника

На рис. 4 схематически изображены конструкции для сохранения веществ после ударного сжатия с использованием плоской схемы нагружения. Ударные волны в ампуле и образце генерируются плоской волной детонации заряда ВВ, находящегося в контакте с ампулой (рис. 4, *а*) или ударом металлической пластины, разогнанной продуктами детонации (рис. 4, *б*) [33]. При соответствующем подборе условий эксперимента давления ударного сжатия в исследуемом веществе и в материале ампулы будут выравниваться за счет многократных отражений УВ от дна и крышки ампулы, если она изготовлена из материала с большим значением динамической жесткости по сравнению с исследуемым веществом [33]. Более удобна схема рис. 4, *б*, поскольку удар пластины генерирует УВ прямоугольного профиля. Изменение толщины пластины-ударника дает возможность более строго измерять или рассчитывать время пребывания исследуемого вещества в фазе сжатия. Для получения большей информации несколько образцов различных исследуемых веществ помещали в плоскую кассету (рис. 5, *б*), которую, в свою очередь, вставляли в ампулу (рис. 5, *а*). Это давало возможность в одном эксперименте в сопоставимых условиях изучать поведение разных веществ. Такая постановка эксперимента позволяла,

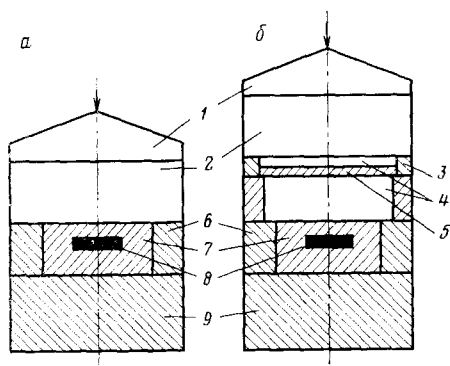


Рис. 4

Рис. 4. Принципиальные схемы устройств для плоского ударного нагружения: 1 — генератор плоской детонационной волны, 2 — заряд ВВ, 3 — воздушные зазоры, 4 — ударник, 5 — ударник, 6 — предохранительное кольцо, 7 — ампула, 8 — исследуемое вещество, 9 — металлическая подложка

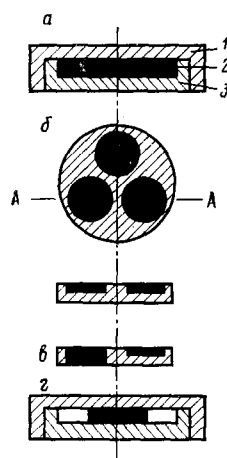


Рис. 5

Рис. 5. Конструкция ампул сохранения: *а* — ампула сохранения: 1 — крышка, 2 — исследуемое вещество, 3 — дно ампулы; *б* — кассета с тремя образцами, которая может быть вмонтирована в ампулу вместо образца 2; *в* — разрез кассеты по АА; *г* — ампула сохранения, позволяющая создавать заданную степень деформации образца за счет его движения в свободный объем при сжатии

кроме того, менять число отражений УВ в образцах за счет их различной толщины (рис. 5, в).

Развиваемые в образцах давления зависят от динамической жесткости материала ампулы, условий нагружения, и могут охватывать интервал от 1 до 150 ГПа [33].

Несмотря на более простую картину сжатия вещества в случае применения плоских УВ по сравнению с цилиндрической схемой нагружения, получение характеристик вещества в зависимости от давления требует проведения большого количества независимых опытов с сохранением образца, причем условия воздействия в разных опытах могут оказаться различными. Поэтому была разработана методика, позволяющая в одном эксперименте осуществлять ударное сжатие одного или нескольких различных веществ в широком интервале фиксированных давлений с последующим сохранением образцов для проведения физико-химических анализов [36]. В этой методике создаются условия, когда по мере распространения УВ по металлическому блоку максимальные значения давления и температуры резко снижались по прохождении его относительно небольшого расстояния. С помощью специальных измерений была определена калибровочная зависимость давления от толщины слоя металла.

Ударная волна в медном блоке создавалась ударом алюминиевой пластины толщиной 1 мм, разогнанной продуктами взрыва от плоской детонации тонкого слоя ВВ; расстояние полета ударника составляло 2,5 см. (Отметим, что при 45,5 ГПа максимальная температура меди достигала 670 К, а остаточная $T_{\text{ост}}$ (см. рис. 1) — 480 К; при 13,2 ГПа эти величины составляли 380 и 330 К соответственно.) Затем металлический блок был заменен набором пластин необходимой толщины; между ними помещали тонкие образцы исследуемого вещества, которые претерпевали многократное ударное сжатие при различных фиксированных давлениях.

Сопоставление полученных данных при сжатии вещества в таком слоевом контейнере, где времена ударного воздействия малы, с данными, полученными в независимых экспериментах при тех же давлениях, но с заданными и увеличенными временами сжатия, давали возможность получать зависимость физико-химических характеристик от времени ударного воздействия. В описанном эксперименте длительность фазы сжатия определялась моментом появления волны разгрузки, проходящей со стороны ударника; спад давления происходил за времена 1,5–2,0 мкс.

Образцы исследуемых органических веществ в виде дисков толщиной до 0,7 мм и диаметром 15 мм или в виде пленок толщиной 50–100 мкм закладывались в углубления на медных пластинах или помещались между пластинами. В каждом слое можно располагать несколько образцов различных веществ. Подбор медных пластин подходящей толщины позволяет получать до 15 значений максимального давления в УВ в интервале от 10 до 40 ГПа для нескольких исследуемых веществ в одном опыте. Поскольку толщины образцов малы, можно считать, что существенного искажения фронта волны не происходит. Конечное давление в образце после многократного сжатия будет близко к давлению в медной пластине, так как время однократного прохождения УВ через образец составляет $\sim 0,02$ мкс.

Следует отметить, что контакт тонкого слоя исследуемого вещества, более сжимаемого и сильно нагретого, с менее нагретым металлом способствует быстрому отводу остаточного тепла от образца, обеспечивая своеобразную закалку. Оценки показывают, что при использовании слоевого контейнера для ударного сжатия образцов органических веществ толщиной ~ 100 мкм время выравнивания температуры между образцом и металлом составляет $\sim 0,35$ с. Данная конструкция позволяет проводить эксперименты при начальной температуре 77 К, что улучшает условия закалки.

Плоская схема нагружения была использована для изучения различных веществ и процессов при ударном сжатии. Наиболее полезной она оказалась при исследовании веществ, обладающих низкой термической стойкостью, какими являются, например, органические вещества.

2. Химические реакции органических веществ

Работы по изучению химических превращений в органических веществах, претерпевших ударное сжатие, были начаты в ИХФ АН СССР в 1965 г. В результате выполненных экспериментов с использованием плоских схем ударного нагружения было обнаружено [37] и в дальнейшем подтверждено на многих мономерях, что в результате воздействия УВ происходит быстрый процесс полимеризации [38]. Полимеризация наблюдалась для различных классов мономеров, обычно полимеризующихся по радикальному (акриламид) либо по ионному (триоксан) механизмам. Кроме того, в УВ осуществляется полимеризация ряда мономеров (толан и др.), которые в обычных условиях полимеризуются чрезвычайно трудно. Проведенные исследования показали, что образование полимерных цепей происходит, когда амплитуда УВ достигает определенных величин, различающихся для различных мономеров. Выход образовавшегося полимера и его средний молекулярный вес сначала растут с увеличением амплитуды УВ, а затем уменьшаются за счет термической деструкции полимеров. С ростом давления происходит не только изменение длины макромолекул, но может изменяться и строение полимерной цепи. Показано [38], что эти химические реакции под действием УВ не могут быть сведены к тривиальному термическому процессу и плавлению, а также к сочетанию статического сжатия и нагрева.

Рассматривались также возможность образования макромолекул в результате поликонденсации. Показано, что в результате воздействия УВ на смесь α -аминокислот с силикагелем возможно образование полипептидных молекул [39]. Силикагелю авторы [39] приписывают роль водоотнимающего агента, который сдвигает равновесие реакции в сторону образования полипептидов.

Первые работы по изучению воздействия УВ на полимерные системы (бутадиеннитрильный, бутадиенстирольный, натуральный и другие каучуки) показали, что и в этом случае возможно сшивание макромолекул с образованием пространственной сетки и частичная их деструкция [40, 41].

Изучение полимеров с насыщенными связями, таких как полиметилметакрилат, полипропилен, полиэтилен и полистирол показало, что независимо от исходной надмолекулярной структуры (сферолитная, фибриллярная, закаленная бесструктурная) воздействие УВ приводит к образованию однотипной мелко-сферолитной структуры [42]. Использование слоевого контейнера позволило изучить структурные изменения в пленках полимеров при давлениях, различающихся всего на 1,0–1,5 ГПа в интервале 10–40 ГПа [43]. Показано, что переход в мелко-сферолитную структуру происходит при давлениях 13,5; 23; 25 и 27 ГПа для полибутилена, полипропилена, полиакрилонитрила и лавсана соответственно. Степень деформации образцов оценивалась соотношением $\epsilon, \% = 100(R - R_0)/R_0$, где R_0 и R — радиусы образца до и после ударного сжатия, и не превышала 1%. Измельчение надмолекулярных образований и повышение микротвердости в поверхностных слоях отмечено в работе [44] при ударном сжатии до 10 ГПа кристаллического поликапролактама и аморфного полиметилметакрилата.

Более подробный анализ приведенных выше результатов проведен в работах [45, 46]. Усилия многих исследователей, в основном советских, в дальнейшем были направлены на более детальное изучение физико-химических свойств органических веществ, подвергнутых ударному сжатию в ампулах сохранения и выяснение механизма происшедших химических реакций.

К настоящему времени наметились три направления исследований. Во-первых, это изучение превращений низкомолекулярных органических веществ, которые включают изомеризацию, например, переход *транс*-стильбена в *цис*-стильбен [47], конденсацию — образование полипептидов из α -аминокислот [39] и димеризацию полиядерных соединений, таких как антрацен, фенантрен и пирен [48], внутримолекулярные перегруппировки, например, образование поли- β -аланина наряду с обычной винильной полимеризацией акриламида [49] и, наконец, реакции деструкции, частично сопровождающие перечисленные процессы.

Данные по деструкции ароматических и циклических соединений под действием УВ оказались наиболее информативными [50, 51]. Показано, что в результате ударного сжатия бензола в результате разрушения бензольного кольца образуется значительное количество метана и водорода, намного превышающее количество продуктов деструкции, образующихся при сжатии менее термически стойких гексана и циклогексана. Авторы этих работ предполагают, что разрушение структуры молекул имеет нетепловой характер и что изменение валентных углов жесткого бензольного кольца невозможно без его разрушения. Алифатические же соединения и циклогексан могут изменять валентные углы с последующей релаксацией. Сделан вывод, что разрушение молекул бензола происходит непосредственно во фронте УВ, где имеют место сильнейшие микропластические деформации.

Можно предположить, что образование дефектов, активных центров и т. п. во фронте УВ является «инициирующей» стадией дальнейших превращений. С этой точки зрения могут быть рассмотрены также реакции изомеризации и конденсации.

Вторым направлением исследований является изучение реакции полимеризации и доказательства активирующей роли фронта УВ в этом процессе. Впервые инициирующая роль фронта УВ при реакции полимеризации акриламида (АА) в условиях ударного сжатия отмечена в работе [52]. Эксперименты проводились при 77 К и при таком давлении, когда полимер еще не образуется. Затем, спустя не более 30 с после опыта, ампулу охлаждали жидким азотом, вскрывали при этой температуре и физико-химические анализы образцов начинали проводить также от 77 К. Наличие в подвергнутых сжатию образцах АА активных центров полимеризации с концентрацией 10^{20} – 10^{21} кг⁻¹ было подтверждено методом ЭПР. Фронт УВ рассматривался как генератор активных центров. Последующий разогрев активированных УВ образцов приводил к взрывному процессу полимеризации АА, который изучался методом калориметрии. На основании полученных данных и проведенных расчетов сделан вывод [52], что в зависимости от температурных условий, создаваемых в фазе сжатия и имеющих место после снятия давления, полимеризация может протекать либо в форме медленного пост-эффекта, либо в форме теплового взрыва. При больших давлениях ударного сжатия, сопровождаемых развитием высоких концентраций активных центров и высоких температур, образование полимера возможно непосредственно в фазе сжатия за времена менее 10^{-6} с. Наличие активных центров полимеризации в АА, подвергнутом сжатию УВ малой длительности, подтверждено методом ЭПР в работе [53]. Образование полимера происходило при последующем растворении образца и тетрагидрофуране.

Известно, что γ -облучение большинства твердых мономеров при низких температурах приводит к образованию стабильных активных центров, которые при последующем разогреве инициируют процесс полимеризации. В работе [54] проведено исследование, в котором γ -облученные дозами до 6,3 Мрад образцы АА подвергали ударному сжатию при 16 ГПа и температуре 77 К. Показано, что при указанной дозе выход «чисто радиационного» полимера был равен 20%. Ударное сжатие необлученного АА привело к образованию 5% полимера, а ударное сжатие облученного — к образованию 40% полимера. Такой выход почти вдвое превышает простую сумму вкладов обоих воздействий и почти

на порядок выше выхода полимера за счет действия только УВ. В следующем разделе обзора при разборе новых возможностей динамических исследований будет дано прямое доказательство определяющей роли фронта УВ при полимеризации АА.

Отметим, что описанный выше механизм полимеризации в условиях ударного сжатия не является единственно возможным. Так, изучение полимеризации триоксана [55] показало, что структурные изменения мономера в фазе сжатия являются определяющими для образования полиформальдегида. В работе [56] исследован процесс роста цепей триоксана на микрокристаллических и монокристаллических образцах при изменении давления и времени действия ударного сжатия. Сделан вывод, что полимеризация происходит за время ударного нагружения, и рост полимерных цепей практически ограничен этим временем. Увеличение давления приводит к значительному ускорению роста цепей. На процесс роста полимерных цепей существенно влияет степень совершенства кристаллической решетки. На основании анализа изменений характеристик продуктов полимеризации монокристаллического триоксана при различных условиях нагружения УВ [57] показано, что молекулы подвергаются деформации, которая ускоряет все стадии процесса полимеризации. Активные центры образуются при частичной деструкции молекул мономера во фронте УВ, при этом их количество растет с увеличением степени деформации.

Изучение превращений в полимерах, подвергнутых ударному сжатию, можно отнести к третьему направлению работ. Наблюдавшиеся реакции деструкции и сшивания [40, 41] могут быть также объяснены с позиций, которые описаны выше при рассмотрении механизма реакции полимеризации. Следует отметить, что длинные цепи макромолекул полимеров должны быть более чувствительны к деформациям во фронте УВ, и разрывы этих цепей должны приводить к образованию радикалов. Последующие реакции этих радикалов в зависимости от характеристик полимера, наличия в цепи двойных связей и т. д., могут привести либо к деструкции макромолекул, либо к их сшиванию с образованием пространственной структуры.

При изучении изменения надмолекулярных структур образцов полимеров, подвергнутых ударному сжатию, кроме оптической микроскопии и рентгенографии был привлечен метод радиотермолюминесценции (РТЛ) [43]. Наиболее подробно изучен полипропилен (ПП), у которого любая исходная структура превращается в мелкосферолитную при пороговом давлении 23 ГПа. Методом РТЛ показано, что при давлении ниже порогового происходит разрушение кристаллической структуры и увеличение доли аморфной фазы. Высказано предположение, что сжатие во фронте УВ вызывает образование дефектов в структуре полимера, а происходящий при повышенных остаточных температурах отжиг этих дефектов или перестройка надмолекулярной структуры приводит к увеличению доли аморфной фазы. Обнаруженный методом РТЛ низкотемпературный пик свечения в образцах ПП, сжатых при 77 К, указывает на возможность разрушения надмолекулярных структур. Этот низкотемпературный переход может быть обусловлен локальной релаксацией концов цепей макромолекул на границах образующихся трещин и на поверхности ламелей. Предполагается, что структурные изменения происходят в «активированных» фронтом УВ полимерах сразу после снятия давления за счет воздействия остаточного тепла, и могут быть интерпретированы только при учете всех факторов, сопровождающих ударное сжатие.

В последние годы опубликованы работы [58–60], касающиеся химии ударного сжатия органических веществ, в которых также дается объяснение наблюдаемым эффектам. Сделанные выводы близки нашим представлениям, описанным выше, и сводятся к тому, что ударное сжатие может вызывать протекание химических реакций, включая необычные, которые не имеют места при эквивалентных комбинациях статических давлений и температур, и что реакции могут протекать в са-

мом фронте УВ. Предполагается, что «аномальные» эффекты могут быть результатом «катастрофического удара» (catastrophic shock concept, [58]). Согласно этой концепции, УВ создает большую концентрацию дефектов, вызывает механический разрыв химических связей и относительное смещение соседних частиц во фронте УВ. Автор [58] так же, как и в рассмотренных выше наших работах, указывает, что должно уделяться больше внимания возможным процессам во фронте УВ, таким как создание неравновесного состояния и дефектов, разрыв химических связей и т. п.

IV. РЕАЛИЗАЦИЯ ЗАДАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Взаимная связь между давлением во фронте УВ и развиваемой там температурой ограничивает возможность получения достаточно высоких давлений без сопутствующего сильного разогрева вещества. Ударное сжатие предварительно охлажденного вещества также не приводит к заметному снижению температуры. Другими словами, область P , T -диаграммы, непосредственно примыкающая к оси P , принципиально недоступна в экспериментах с УВ.

Освоение этой области в условиях динамического сжатия при давлениях до 100 ГПа и более необходимо для исследования металлизации диэлектриков, включая конденсированные газы, для снижения остаточных температур после сильного динамического сжатия и предотвращения отжига образовавшихся фаз высокого давления и разложения образовавшихся новых химических соединений и т. п. Несмотря на определенные успехи, достигнутые в технике высоких статических давлений, в настоящее время давления более 50 ГПа могут быть получены только при сжатии чрезвычайно малых количеств исследуемых веществ. В динамических условиях указанные ограничения не являются лимитирующими.

1. Ступенчатое сжатие и динамическое изоэнтальпическое сжатие

Из теории УВ известна принципиальная возможность ослабления разогрева вещества при ударном сжатии за счет организации ступенчатого сжатия, образца под действием серии последовательно воздействующих УВ с меньшими амплитудами. При одинаковом конечном давлении в случае ступенчатого сжатия снижается конечная температура образца и увеличивается степень сжатия вещества (за счет уменьшения тепловой составляющей давления). В результате состояния, расположенные на ударной адиабате многократного ступенчатого сжатия, должны приближаться к состояниям на кривой сжатия при абсолютном нуле. В литературе описаны эксперименты, в которых зарегистрированы ударные адиабаты двухкратного ударного сжатия некоторых веществ. Рентгенографический метод исследования регулярных режимов косоугольного отражения и косоугольного столкновения УВ, а также лобового столкновения УВ с целью получения двухкратного сжатия магния, алюминия, плексигласа, парафина и воды описан в работе [61]. Показано, что состояниям двухкратного сжатия отвечают сравнительно низкие температуры и малые тепловые составляющие давления. Например, в случае алюминия двухкратное ударное сжатие до плотности $1,57 \text{ г/см}^3$ приводит к нагреву образца до $\sim 1100 \text{ К}$; при однократном же сжатии до той же плотности развиваемые температуры составляют $\sim 3800 \text{ К}$. Тепловые составляющие давления при одно- и двухкратном сжатиях достигают 20 и 6 ГПа соответственно.

В работе [62] определены P , V -диаграммы мрамора при двухкратном ударном сжатии. Ударная волна, выходящая из мрамора, отражалась от медной пластины, имеющей большую динамическую жесткость, и распространялась по уже сжатому первой волной образцу мрамора. Показано, что при давлениях выше 15 ГПа состояния при двухкратном

сжатии существенно отличаются от состояния при однократном сжатии и приближаются к кривой «холодного» сжатия.

Из приведенных примеров видно, что уже двухкратное ударное сжатие позволяет снизить развиваемую в веществе температуру. Многократное УВ-сжатие или «плавное» динамическое сжатие должны еще более приблизить процесс к изэнтропическому. Многократное УВ-сжатие воды и нитрида бора до давлений 100 ГПа проведено в работе [63], с целью измерения их электропроводности. Сжатие исследуемых образцов, размещенных между двумя медными пластинами, осуществляли путем создания встречных УВ одинаковой амплитуды, которые генерировали синхронным соударением алюминиевых пластин, разогнанных продуктами взрыва. В этих экспериментах показано, что в области 80 ГПа нитрид бора находится в полупроводниковом состоянии. Электропроводность воды имеет ионный характер, причем при давлении 30 ГПа величина удельной электропроводности выходит на плато, в связи с достижением полной диссоциации молекул воды.

В работе [64] с помощью взрывного магнитокумулятивного генератора осуществлено динамическое изэнтропическое сжатие (ДИС) плавленого кварца и жидкого водорода до ~ 500 ГПа. Показано, что кварц вплоть до давлений 500 ГПа не становится электрическим проводником. Жидкий водород при 200 ГПа имеет плотность ~ 1 г/см³, и при этом давлении не обнаружено его перехода в металлическое состояние. В работе [65] гаммографическим методом была измерена плотность водорода при его многократном ударном сжатии; плотность водорода определяли путем измерения диаметра полости сходящейся к центру цилиндрической оболочки (разогнанной продуктами детонации), в которой водород первоначально находился в газообразном состоянии. Показано, что при давлениях более 280 ГПа происходит увеличение плотности водорода от 0,8 до 1,3 г/см³ — по предположению авторов, за счет перехода водорода в металлическое состояние.

Опубликовано также несколько работ с предложениями (не реализованными пока экспериментально) различных схем получения в динамических условиях изэнтропического сжатия вещества. Так, в работе [66], в которой также дан общий анализ состояния проблемы, предложено осуществить «плавное» сжатие образца продуктами детонации заряда, расположенного на некотором расстоянии от мишени; время нарастания давления будет при этом зависеть от величины зазора.

Предложено также использование сред с переменной динамической жесткостью. При распространении УВ по таким средам возможна трансформация ударной волны в волне с плавным нарастанием давления во фронте [66]. В работе [67] предложен газодинамический метод низкотемпературного сжатия твердого водорода, помещенного в медный хладопровод. Изэнтропическое сжатие водорода в этом методе может быть осуществлено путем передачи давления в хладопровод через газ, который сжимается металлическим цилиндром, движущимся к центру за счет воздействия сходящейся детонационной волны.

Все предложенные методы рассчитаны на регистрацию низкотемпературных состояний веществ в ходе ударного сжатия или ДИС и не предусматривают сохранения образцов исследуемых веществ. В указанных методах исследуемые образцы после сжатия разрушаются и разлетаются в виде плазмы, частиц, осколков и т. п. Необходимо отметить также трудность и дороговизну создания цилиндрической сходящейся детонационной волны и воспроизводимых сильных магнитных полей [68].

2. Получение низкотемпературных состояний конденсированных веществ при динамическом сжатии в экспериментах с сохранением

В 1970 г. в ИХФ АН СССР были начаты систематические исследования по созданию условий эксперимента, обеспечивающих низкотемпературное динамическое сжатие. Основное внимание было уделено

разработке простых схем нагружения веществ, помещенных в ампулы сохранения и обеспечивающих большее приближение к изоэнтропическому режиму по сравнению со ступенчатым ударным сжатием.

Поскольку температура на изоэнтропе при данной величине сжатия связана с начальной температурой вещества линейной зависимостью, то для продвижения в область более низких температур необходимо было разработать также конструкции ампул сохранения, позволяющие экспериментировать при охлаждении образцов вплоть до 4,2 К. Очевидно, что динамическое изоэнтропическое сжатие (ДИС) при низких температурах должно приводить к получению состояний вещества, расположенных уже в непосредственной близости к кривой сжатия при абсолютном нуле. Оценки показывают [66], что например, при ударном сжатии свинца до 100 ГПа максимальная температура достигает ~ 9200 К, а остаточная температура составляет 1800 К. Изоэнтропическое сжатие до того же давления при начальной комнатной температуре должно нагревать свинец не более чем до ~ 900 К, а при 4,2 К всего лишь до 12 К.

Ниже кратко рассмотрены основные экспериментальные схемы, разработанные для получения низкотемпературного динамического сжатия, и обсуждены отличия в состоянии разных веществ, образцы которых были сохранены после многократного ударного сжатия и после ДИС [33, 69–73].

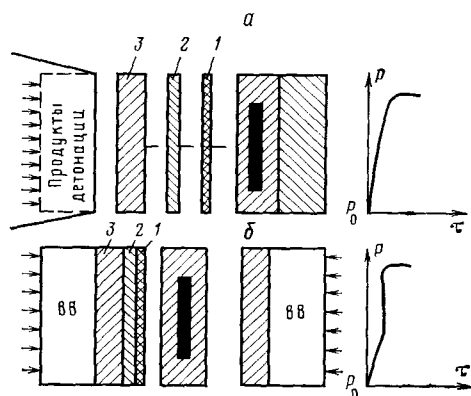


Рис. 6. Схемы установок, обеспечивающих динамическое изоэнтропическое сжатие (а) и последовательное сжатие вещества изосэнтропической, а затем ударной волной (б); трехслойный ударник составлен из пластин плексигласа (1), алюминия (2) и меди (3). Справа показан ход давления в образце со временем в период нагружения

Анализ распространения УВ в средах с переменной плотностью указывает на возможность их трансформации в плавные изоэнтропические волны сжатия [66, 73]. Поскольку очень сложно изготовить среду с непрерывно меняющейся плотностью, в работах [69, 70] были использованы системы, состоящие из слоев веществ с различным значением динамической жесткости, которые позволили существенно уменьшить амплитуду первой УВ и увеличить число последующих волн при многократном УВ-сжатии исследуемого образца. В качестве своеобразных термоминдикаторов были подобраны органические вещества, имеющие небольшую термическую стойкость.

В одной из предложенных методик уменьшения амплитуды первой УВ достигали, располагая перед образцом буферную систему пластин (экранов) из различных материалов [69]. В таких экспериментах удалось снизить амплитуду первой УВ в акриламиде и полипропилене до ~ 3 ГПа, при конечном давлении 50 ГПа. В случае многократного ударного сжатия до того же давления в отсутствие экранов амплитуда первой волны имеет величину ~ 13 ГПа, и при комнатной начальной температуре происходит полная термическая деструкция АА и термическое структурное превращение ПП. В условиях же, близких к ДИС, т. е. при наличии экранов, происходила лишь частичная деструкция АА, а структурное превращение ПП не реализовывалось.

Наиболее рациональной оказалась схема нагружения, изображенная на рис. 6, которая позволяет организовать «плавное» сжатие исследуемых веществ, помещенных в ампулы сохранения, путем последователь-

ных ударов по ампуле пластин (ударников) с увеличивающейся динамической жесткостью [33, 70]. В этом методе путем плоской детонации заряда АА происходит генерация и распространение УВ по системе пластин, например, из меди, алюминия и плексигласа; при выходе ударной волны на свободную поверхность она сначала приводит в движение пластину из плексигласа, которая приобретает наибольшую скорость в силу большей сжимаемости. Ударники из алюминия и меди приобретают меньшие скорости, при этом скорость пластины тем меньше, чем больше динамическая жесткость ее материала. Конечное давление в мишени создается после удара медной пластины.

Качественный анализ этого метода приводит к выводу, что при изменении расстояния между слоевым ударником и мишенью могут быть реализованы самые различные профили волн сжатия с увеличенным по сравнению с обычным многократным УВ-сжатием временем нарастания давления в данной точке образца. Существенно, что при известном законе затухания в мишени (крышке ампулы) ударной волны, возникшей в результате удара первой тонкой пластиной, можно так подобрать толщины материалов, что исследуемое вещество после первого удара будет испытывать воздействие УВ весьма малой амплитуды.

Авторы работы [73] провели серию опытов по многократному ударному сжатию и ДИС органического мономера — акриламида при использовании различных схем нагружения (см. рис. 4, б и рис. 6, а) до 40 ГПа при начальных температурах 293, 77 и 10 К. После опытов ампулы охлаждали до 77 К для фиксации образовавшихся продуктов, вскрывали при этой температуре и проводили изучение свойств образцов, также начиная с 77 К. Оказалось, что многократное ударное сжатие АА при 293 К привело к его полной деструкции, а при 77 К — к 30%-ному выходу полимера. При размораживании охлажденных образцов постполимеризация не реализовалась, по-видимому, вследствие отжига активных центров. В ходе сжатия при 10 К образовалось 10% полимера, и концентрация активных центров сохранилась такой, что при размораживании образца до 293 К происходил интенсивный процесс полимеризации; конечный выход полимера достигал 40%.

В условиях ДИС при 293 К образовывалось 20%, а при 77 К — 3% полимера; при 10 К выход полимера практически равен нулю. При размораживании полимеризация не протекала, по-видимому, из-за недостаточного количества активных центров, возможность появления которых снизилась, вероятно, ввиду отсутствия больших градиентов давления во фронте УВ. Деструкции не наблюдалось во всем исследованном интервале температур. Полученные результаты свидетельствуют о существенном снижении температуры при ДИС по сравнению с многократным ударным сжатием.

Разработка методов ДИС вещества при низких начальных температурах в экспериментах с сохранением образца создала возможности для исследования замороженных газов или систем, их включающих. Были разработаны конструкции ампул, позволяющие сохранять указанные образцы после их динамического изэнтропического сжатия до 50 ГПа. Исследовались двуокись углерода, хлор, вода, смесь воды с двуокисью углерода, смесь *n*-гептана с хлором [33]. Для наблюдения изменений состояния веществ при низких температурах был использован метод радиотермолюминесценции. Оказалось, что спектры РТЛ многих веществ, претерпевших сжатие, отличаются от исходных. Например, после сжатия CO_2 появляются новые пики на кривой высвечивания. Подвергнутая ДИС смесь $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{Cl}_2$ теряет способность к быстрой реакции в области фазового перехода (около 153 К), характерную для необработанной смеси этих реагентов.

Основным результатом выполненных до настоящего времени подобных исследований следует считать демонстрацию возможности проведения экспериментов с конденсированными газами в динамических условиях сжатия с сохранением образцов и прямого наблюдения за их свойствами.

При расширении исследований выявляется все больше процессов, на протекание которых низкотемпературное динамическое сжатие оказывает положительное воздействие. Например, низкотемпературное динамическое сжатие до 20 ГПа триоксана, подвергнутого предварительному γ -облучению, вызывает гораздо большее увеличение выхода поликристаллического полимера и числа цепей, чем могло бы дать простое сложение эффектов сжатия и облучения [74]. В работе [75] для увеличения выхода плотной фазы нитрида бора использованы двухслойные цилиндрические ампулы из различных материалов, что привело к увеличению кратности ударного сжатия и снижению развиваемой температуры. При использовании пары молибден — железо удалось достичь 70%-ного выхода при сжатии нитрида бора без добавок. В работе [76] в качестве легкого передающего давление вещества была использована прослойка из жидкого водорода, который одновременно являлся и хладоагентом. Показано, что в зоне действия ДИС в образцах меди, латуни и никеля наблюдалось существенное уменьшение микротвердости и плотности следов деформации по сравнению с этими характеристиками в области ударного сжатия. Приводится изучение профилей волн сжатия при ДИС [77, 78]; предложены различные схемы практического использования слоевых систем [79].

Обратим внимание на следующую возможность, проявившуюся в связи с разработкой методов получения ДИС. В случае ДИС микросдвиговые деформации на фронте и развиваемые температуры существенно уменьшены даже по сравнению с многократным ударным сжатием, тогда как время воздействия, характер спада давления и степень макропластических деформаций ампул с образцом практически одинаковы в обоих случаях. Само по себе ДИС еще не позволяет разделить роли микросдвиговых деформаций и температурного фактора, поскольку ослабление влияния первых вызывает и уменьшение температуры вещества за фронтом. Однако предварительный нагрев вещества при ДИС позволяет достичь P, T -условий, тождественных обычному многократному ударному сжатию, и тем самым выделить влияние фронта УВ в «чистом виде».

Были исследованы два различных по своей природе процесса, протекающие при ударном сжатии: структурное превращение нитрида бора в плотную алмазоподобную модификацию [80] и полимеризация АА [33]. Показано, что если эксперименты проводить при низких или комнатной температурах, то замена многократного УВ-сжатия на ДИС предотвращает структурный переход в нитриде бора. В то же время предварительный нагрев выше 400 К оказывается достаточным, чтобы плотная форма нитрида бора образовывалась и при ДИС с выходом 70%, как и при многократном ударном сжатии. На примере же полимеризации АА доказано, что именно фронт УВ ответственен за этот процесс, поскольку предварительный нагрев образцов АА вплоть до температуры плавления не приводил к увеличению выхода полимера, который оставался при ДИС на порядок меньше, чем при многократном ударном сжатии.

3. Получение сверхвысоких давлений при лобовом столкновении ударных волн

Столкновение плоских УВ и достижение сверхвысоких давлений в образцах с последующим сохранением их для анализа было реализовано в работе [81]. Это стало возможным в результате создания симметричной установки (рис. 7), в которой два образца исследуемых веществ испытывают воздействие двух одинаковых исходных УВ, направленных навстречу друг другу. Отметим, что современная техника взрывного эксперимента позволяет с большой точностью синхронизовать детонацию двух одинаковых зарядов ВВ, разгоняющих одинаковые ударники. Важным требованием является смещение исследуемого вещества внут-

ри конструкции в область, не охваченную отрицательными давлениями, которые возникают за счет взаимодействия встречных волн разгрузки. Прокладка 5, если она изготовлена из высокоплотного материала, например вольфрама, может способствовать значительному повышению давления в отраженной волне. Если ударные адиабаты материалов и скорость ударников известны, то максимальное давление в исследуемом веществе можно оценить заранее.

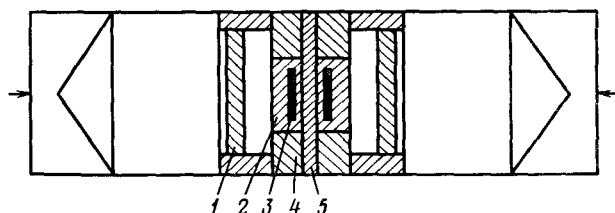


Рис. 7. Схема экспериментальной установки для получения сверхвысоких давлений при столкновении плоских ударных волн: 1 — ударник (может быть многослойным), 2 — ампула сохранения, 3 — исследуемое вещество, 4 — предохранительное кольцо, 5 — прокладка из жесткого материала

Использование описанного способа обработки веществ динамическими давлениями позволяет без усложнения существующих систем и устройств, предназначенных для создания высоких давлений при одностороннем ударе, значительно увеличивать максимально достижимые давления. Например, при обычно используемых скоростях медных ударников $\sim 2,0$ и $2,5 \cdot 10^3$ м/с в меди (или стали) развиваются давления ~ 50 и ~ 65 ГПа соответственно. При встречном ударе таких ударников получаются давления ~ 120 и ~ 170 ГПа. Использование мощных ВВ и увеличенных зарядов дает возможность увеличить скорости ударников из меди до $\sim 3,5 \cdot 10^3$ м/с; тогда при встречном ударе могут быть достигнуты давления до ~ 300 ГПа.

Проведенные в [81] эксперименты показали хорошую сохранность обычных ампул с исследуемыми веществами давлений до ~ 100 ГПа. Выше этого давления требуются некоторые изменения в конструкции для устранения значительных макропластических деформаций. Были проведены эксперименты по динамическому сжатию полиэтилена (ПЭ) и полистирола (ПС) при давлениях ~ 120 ГПа [81]. Для получения ДИС использован встречный удар двух составных ударников из плексигласа, алюминия и меди. Медные ударники, определявшие конечное давление, имели скорость $\sim 2 \cdot 10^3$ м/с. Анализ сохраненных после сжатия образцов ПЭ и ПС показал, что они остались монолитными и полупрозрачными, следы деструкции отсутствовали. В ПС произошло образование гель-фракции с выходом 100% за счет возникновения поперечных связей, однако разрушения бензольного кольца, судя по ИК-спектру, не наблюдалось. Отметим, что многократное ударное сжатие ПС до 50 ГПа приводит только к частичному образованию гель-фракции. Известно, что для образования 30% гель-фракции необходимо γ -облучение полистирола дозой 100 Мрад.

Рассмотренные методы и результаты указывают на то, что при лобовом столкновении могут быть использованы и ударные, и изоэнтропические волны сжатия, или их различные сочетания. Например, образец, предварительно нагруженный в условиях ДИС, может быть затем подвергнут действию УВ (см. рис. 6, б). Возможности такой методики описаны в [33]. Другими словами, представляется реальным осуществить контролируемое динамическое нагружение образца разного характера, а также проследить за изменением состояния вещества как в ходе сжатия, путем использования быстродействующей регистрирующей аппаратуры, так и непосредственно при анализе сохраненных образцов.

V. ХИМИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ И ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НЕПОСРЕДСТВЕННО В ВОЛНЕ ДЕТОНАЦИИ

До недавнего времени динамические методики получения сверхтвердых материалов (СТМ), таких как алмаз и плотные модификации нитрида бора, были основаны лишь на использовании УВ [82]. Исходные материалы помещают в плоские или цилиндрические ампулы сохранения, в которые проникают УВ от расположенных снаружи детонирующих ВВ. Таким образом, детонация ВВ используется косвенно, как внешний источник энергии для создания УВ.

В последние годы было показано, что при детонации зарядов из смеси ВВ и превращаемых материалов (углерод или графитоподобный нитрид бора) происходит образование СТМ [82]. Для этой цели свободные смесевые заряды детонировали в стационарных пустотелых герметичных контейнерах многоразового действия, что позволило отказаться от ампул сохранения однократного использования. Существенно, что параметры детонации (давления до 50 ГПа и температуры до 6000 К) отвечают области синтеза СТМ в статических прессовых установках и покрывают труднодоступную область фазовой диаграммы, в которой углерод и нитрид бора находятся в жидком состоянии.

Детонационный синтез [82] позволяет получить алмаз из различных модификаций углерода, в том числе и аморфных, с различным фракционным составом. В зависимости от условий эксперимента могут быть синтезированы кубическая модификация или смесь кубической и гексагональной модификаций алмаза. Детонационный алмаз — высокодисперсный материал с развитой удельной поверхностью (20—150 м²/г) и малыми областями когерентного рассеяния (60—200 Å).

Показано, что плотные модификации нитрида бора при детонационном синтезе могут быть получены как из кристаллического графитоподобного, так и из турбостратного нитрида бора. Более того, в зависимости от параметров детонации смесевых зарядов может быть осуществлен целенаправленный синтез вюртцитоподобной или кубической модификаций нитрида бора. Как и в случае алмаза, размеры частиц плотных модификаций нитрида бора невелики — от 0,05 до 5 мкм, а плотность существенно ниже ее теоретического значения: 3,15—3,30 г/см³.

При обсуждении возможных механизмов образования СТМ наиболее интересным представляется предположение о плавлении углерода и нитрида бора с последующей кристаллизацией СТМ из расплава. В пользу этой гипотезы свидетельствует, в частности синтез алмаза из аморфных форм углерода.

Вопрос о возможности синтеза окислов, нитридов и карбидов непосредственно в волне детонации рассмотрен в обзоре [33]. Приведенные примеры свидетельствуют о новых широких возможностях динамических методов воздействия на вещество.

VI. РОЛЬ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ДИНАМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ И ВОЗМОЖНОСТЬ СОПОСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИНАМИЧЕСКИХ И СТАТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Обсуждая вопросы о роли пластических деформаций необходимо выделить два сорта информации, получаемой при динамическом сжатии вещества. К ним относятся различные характеристики, регистрируемые в ходе ударного сжатия в центральной области образца, еще не затронутой волнами разгрузки, и получаемые из них данные, например, о сжимаемости, электрических свойствах и т. п. При нагружении образца плоской ударной волной его центральная область испытывает одномерное сжатие без поперечных деформаций. Сжатие вещества сильными УВ, когда их амплитуда намного превышает предел текучести, позволяет пренебречь эффектами, связанными с жесткостью твердых тел. Поэтому можно считать, что сжатие для данного давления такое

же, каким оно было бы при гидростатическом давлении той же величины. Это предположение подтверждается тем, что в большинстве случаев характеристики, полученные методами ударного сжатия, плавно переходят при экстраполяции в характеристики, получаемые статическими методами при меньших давлениях. Для ряда веществ существует хорошее совпадение начала превращений при статическом и при одномерном ударном сжатиях [83, 84]. Это относится, например, к таким веществам как Fe, Bi, Si, Ge, P, I, Sb, Se, FeC, KCl, CdS, GaAs.

Предполагается, что при сжатии под действием УВ преобладает мартенситный механизм превращения, когда изменение решетки основано на кооперативном смещении многих атомов на малые расстояния. Такое превращение, не требующее энергии активации, может протекать при очень низких температурах со звуковыми скоростями роста, так что частички новой фазы микронных размеров образуются за 10^{-7} – 10^{-8} с. В работе [84] предполагается, что полное совпадение давлений фазовых превращений возможно в случае координационных кристаллов и малодефектных слоистых структур. Однако сильно дефектные слоистые структуры при сжатии ударной волной требуют для превращения более высоких давлений, чем при статическом сжатии.

Специфику ударного сжатия определяет фронт УВ, в котором происходят сильнейшие микропластические деформации одновременно с резким увеличением давления и температуры. Несмотря на то, что время действия высокого давления составляет всего лишь доли микросекунды, т. е. в 10^7 раз меньше, чем при статическом сжатии, в веществах успевают произойти самые различные физико-химические процессы. Ускорение процессов в УВ многие исследователи сравнивают с результатами, полученными при высоких статических давлениях в сочетании с деформацией сдвига (ВД+ДС, см. обзор [85]). Однако сложность сопоставления этих двух методов состоит в том, что в статических условиях, как правило, изучают P,T -диаграммы, а в динамических относительно просто и с большой точностью получают P,V -диаграммы. Температура же в основном может быть оценена только путем расчета при различных упрощающих предположениях. Кроме того, диапазон давлений в динамических экспериментах намного превышает статический. Наиболее полно вопрос о возможности сопоставления разобран в обзоре [86].

Информация о влиянии волн разгрузки на химические и фазовые превращения вещества в ходе ударного сжатия в литературе практически отсутствует. Соображения о роли волн разгрузки в образовании активных центров полимеризации и их вкладе в остаточную температуру приведены в [33].

Когда обсуждаются вопросы, связанные с сопоставлением изменений свойств веществ, сохраненных в ампулах после ударного сжатия или после ДИС, ситуация иная. Как отмечалось, в этом случае образец испытывает воздействие полной фазы УВ, включая и волны разгрузки, снимающие давление. При этом образец в ампуле сохранения неизбежно претерпевает большие пластические деформации, которые зависят от условий нагружения и постановки эксперимента.

Выше при рассмотрении экспериментов сжатия образцов в цилиндрических ампулах было обращено внимание на сложную картину волновых взаимодействий и на наличие сильных, неконтролируемых пластических деформаций вещества, приводящих к дополнительному разогреву образца. Тем не менее иногда возможно провести качественное сопоставление результатов статических и динамических экспериментов. Рассмотрим это на примере образования полимерных молекул ненасыщенных карбоновых кислот — малеиновой (МК) и фумаровой (ФК), являющихся *цис*- и *транс*-изомерами. Эти кислоты в обычных условиях не полимеризуются из-за стерических затруднений. Однако, как показано в работе [87], в условиях ВД+ДС при 6 ГПа они претерпевают олигомеризацию. Олигомеры имели молекулярную массу 700–800, что соответствовало цепи, состоящей из 6–7 молекул.

В случае ударного сжатия эти объекты ведут себя иначе. Если в МК образуются как олигомеры с длиной цепи 5—7 единиц, так и полимерные продукты с молекулярной массой $ММ\ 3 \cdot 10^4$ (длина цепи 250 единиц) при сжатии в плоских и цилиндрических ампулах, то полимерные продукты в ФК обнаруживаются только при наличии повышенных деформаций в цилиндрических ампулах.

Использование плоской схемы нагружения, если принять специальные меры, позволяет целенаправленно в больших пределах изменять степень радиальной макропластической деформации образцов. На рис. 5 изображены конструкции ампул в обычной постановке эксперимента (а) и в опыте с заранее заданной степенью деформации (г), когда образец во время действия высокого давления ($\sim 10^{-5}$ с) имеет возможность деформироваться и заполнить свободный объем ампулы. Впервые такие условия были использованы при изучении влияния степени макропластических деформаций в зависимости от давления на полимеризацию акриламида в слоевой ампуле [88]. Увеличение деформаций образцов от 1 до 17% при одинаковом давлении привело к значительному увеличению числа образовавшихся полимерных цепей и выхода полимера.

Схема создания заданных макропластических деформаций использована и при изучении возможных путей абиогенного синтеза аминокислот в природе из азотсодержащих органических соединений на примере превращения аммонийных солей ненасыщенных карбоновых кислот при динамическом сжатии [89] и при их деформации в условиях высокого статического давления до 6 ГПа [90]. Динамическое сжатие образцов производили в пяти различных режимах. При плоском нагружении осуществлено ударное сжатие, ударное сжатие с заданной степенью деформации (до 160%), ДИС по обычной методике и ДИС с заданной степенью деформации образцов, а также ударное сжатие в цилиндрическом варианте нагружения. Давление изменяли от 5 до 11 ГПа, начальные температуры от 77 до 300 К.

Показано [89, 90], что как при ВД+ДС, так и при динамическом сжатии аммонийные соли акриловой, метакриловой, кротоновой, фумаровой и малеиновых кислот могут превратиться в аминокислоты. Выход аминокислот при динамическом сжатии зависит от давления, начальной температуры и особенно от режима сжатия. Наибольший выход достигнут при наличии увеличенных макропластических деформаций (рис. 5, г) в плоском варианте нагружения в условиях ДИС и в случае цилиндрической схемы нагружения.

Можно надеяться, что предложенные схемы нагружения с заданной степенью деформации позволят количественно сопоставлять результаты, полученные при ВД+ДС и при различных режимах динамического сжатия, выявить роль фронта УВ, пластических деформаций, кинетические факторы и т. п. в различных физико-химических процессах.

* *
*

Техника динамических экспериментов, в которых предусматривается сохранение исследуемых образцов после сжатия для изучения происшедших в них изменений; позволила расширить область термодинамических параметров по сравнению с традиционными исследованиями состояния веществ в ходе ударного сжатия с последующим разрушением образца. Реальным стало воздействие на вещество в интервале давлений 10—100 ГПа и более и температур до 10^4 К. Полезный объем образцов исследуемых веществ, при намного больших давлениях, не лимитирован, в отличие от статических установок.

Разработанный комплекс систем сохранения веществ, испытавших динамическое (ударное или изоэнтропическое), сжатие, позволил осуществить различные физико-химические превращения.

Методы дающие возможность достигать контролируемые изменения характера динамического сжатия и степени деформации, а также про-

ведения экспериментов при очень низких начальных температурах позволили в ряде случаев выявить механизм действия УВ и роль ее фронта. Эти эксперименты должны способствовать совместному использованию данных динамических и статических исследований, особенно при ВД+ДС. По-видимому, возможности динамического метода еще не полностью раскрыты, о чем свидетельствует, например, синтез сверхтвердых материалов непосредственно в волне детонации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер Л. В. Успехи физ. наук, 1965, т. 85, с. 197.
2. Зельдович Я. В., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматгиз, 1963.
3. Bancroft D., Peterson E., Minshall S. J. Appl. Phys., 1956, v. 27, p. 291.
4. Дремин А. Н., Карпухин И. А. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1960, № 3, с. 184.
5. Ададунов Г. А., Дремин А. Н., Першин С. В., Родионов В. Н., Рябинин Ю. Н. Там же, 1962, № 4, с. 81.
6. Дремин А. Н., Ададунов Г. А. Физика твердого тела, 1964, т. 6, с. 1757.
7. Ададунов Г. А., Дремин А. Н., Рябинин Ю. Н. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1964, № 6, с. 115.
8. Дремин А. Н., Першин С. В., Погорелов В. Ф. Физика горения и взрыва, 1965, т. 1, с. 3.
9. Ададунов Г. А., Трофимов В. С., Яковлева Г. А. Там же, 1968, т. 4, с. 397.
10. Дремин А. Н., Ададунов Г. А. Докл. АН СССР, 1959, т. 128, с. 261.
11. Alder В. U., Christian R. H. Phys. Rev. Letters, 1961, v. 87, p. 967.
12. Павловский М. Н., Дракин В. П. Письма в ЖЭТФ, 1966, т. 52, с. 169.
13. Альтшулер Л. В., Павловский М. Н., Дракин В. П. Там же, 1966, т. 52, с. 400.
14. Bandy F. P. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 631.
15. Duwall G., Graham R. Rev. Modern Phys., 1977, v. 49, p. 523.
16. Davison L., Graham R. Phys. Reports, 1979, v. 55, p. 255.
17. Рябинин Ю. Н. Журн. техн. физики, 1956, т. 26, с. 2661.
18. Nicolls R. Bull. Amer. Phys. Soc., 1958, v. 3, p. 99.
19. De Carly P., Jamieson J. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1675.
20. De Carly P., Jamieson J. Science, 1961, v. 133, p. 1821.
21. Duwall G. E. Appl. Mech. Rev., 1962, v. 15, p. 849.
22. Doran D. G., Linde R. K. Solid State Phys., 1966, v. 19, p. 229.
23. Дерибас А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск: Наука, 1972.
24. Ададунов Г. А., Дремин А. Н., Канель Г. И., Першин С. В. Физика горения и взрыва, 1967, т. 3, с. 281.
25. Ададунов Г. А., Дремин А. Н., Канель Г. И. Журн. прикл. механики и техн. физики, 1969, № 2, с. 126.
26. Ададунов Г. А., Бавина Т. В., Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Клопова Е. Н., Тацкий В. Ф. ВИНТИ, № 328-68 деп.
27. Ададунов Г. А., Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Лазарев В. И. Физика горения и взрыва, 1966, т. 2, с. 130.
28. Куцовский Е. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т гидродинамики СО АН СССР, 1976.
29. Бреусов О. Н., Дробышев В. Н. Журн. неорганич. химии, 1979, № 11, с. 3128.
30. Беляков Г. В. Докл. АН СССР, 1974, т. 128, с. 1280.
31. Ставер А. М. В сб.: Детонация. Черноголовка, 1978, с. 131.
32. Ададунов Г. А., Гольданский В. И., Густов В. В., Косыгин М. Ю., Ямпольский П. А. Докл. I Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М., 1976, с. 26.
33. Ададунов Г. А., Гольданский В. И. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1810.
34. Ададунов Г. А., Долгов А. А., Райнов М. М., Лазарева Е. В., Копанева Л. И., Бацапов С. С. Тезисы докл. III Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М., 1979, с. 123.
35. Ручкин Е. Д., Соколова М. Н., Бацапов С. С. Журн. структур. химии, 1967, т. 7, с. 465.
36. Ададунов Г. А., Густов В. В., Ямпольский П. А. Физика горения и взрыва, 1971, т. 7, с. 284.
37. Ададунов Г. А., Баркалов И. М., Гольданский В. И., Дремин А. Н., Игнатович Т. Н., Тальрозе В. Л., Михайлов А. Н., Ямпольский П. А. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, с. 851.
38. Ададунов Г. А., Баркалов И. М., Гольданский В. И., Дремин А. Н., Игнатович Т. Н., Тальрозе В. Л., Михайлов А. Н., Ямпольский П. А. Открытие № 125. Государственный реестр открытий, 1973.
39. Баратова Л. А., Гольданский В. И., Косыгин М. Ю., Ямпольский П. А. Биохимия, 1970, т. 35, с. 1216.
40. Баркалов И. М., Гольданский В. И., Густов В. В., Дремин А. Н., Михайлов А. Н., Тальрозе В. Л., Ямпольский П. А. Докл. АН СССР, т. 167, с. 1077.
41. Васильев В. А., Трофименко П. П. Механика полимеров, 1973, № 2, с. 348.
42. Каргин В. А., Царевская И. Ю., Зубарев В. Н., Гольданский В. И., Ямпольский П. А. Высокмолекуляр. соединения, 1968, т. 10, с. 2600.
43. Ададунов Г. А., Густов В. В., Златкевич Л. Ю., Никольский В. Г., Царевская И. Ю., Ямпольский П. А. Деп. ВИНТИ, № 168-74, 1974.

44. Виноградова Н. Г., Павлов А. И., Пашков П. О., Хардин А. П. В сб.: Металловедение и прочность материалов. Волгоград, 1968, с. 304.
45. Ададунов Г. А., Гольданский В. И., Ямпольский П. А. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, с. 80.
46. Густов В. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1974.
47. Дулин И. Н., Зубарев В. Н., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. Журн. физ. химии, 1971, т. 45, с. 2904.
48. Warnes R. H. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 1088.
49. Игнатович Т. Н., Ямпольский П. А., Брагинцева А. М. Высокомолекуляр. соединения, 1970, т. 12, с. 506.
50. Бабарэ Л. В., Дремин А. Н., Першин С. В., Яковлев В. В. Физика горения и взрыва, 1969, т. 5, с. 528.
51. Бабарэ Л. В., Першин С. В., Яковлев В. В. Автореф. докл. II Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Л., 1969, с. 305.
52. Ададунов Г. А., Густов В. В., Каплан А. М., Косыгин М. Ю., Ямпольский П. А. Физика горения и взрыва, 1972, т. 8, с. 566.
53. Dodson B. W., Arnold C. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 3023.
54. Мессинев М. Ю., Ададунов Г. А., Густов В. В., Казакевич А. Г. Химия высоких энергий, 1977, т. 9, с. 376.
55. Бабарэ Л. В., Гончаров Т. К., Дремин А. Н., Рошупкин В. П. Высокомолекуляр. соединения, 1974, т. 16А, с. 969.
56. Бабарэ Л. В. В сб.: Детонация. Черноголовка, 1981, с. 74.
57. Бабарэ Л. В., Дремин А. Н., Рошупкин В. П. Физика горения и взрыва, 1983, т. 19, с. 95.
58. Graham R. A. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 3048.
59. Graham R. A. Bull. Amer. Phys. Soc., 1980, v. 25, p. 495.
60. Davison L., Graham R. A. Phys. Rev., 1979, v. 55, p. 255.
61. Альтшулер Л. В., Петрунин А. П. Журн. техн. физики, 1961, т. 31, с. 717.
62. Ададунов Г. А., Балашов Д. Б., Дремин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1961, с. 712.
63. Набатов С. С., Дремин А. Н., Постнов В. И., Якушев В. В. Тезисы докл. III Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М., 1979, с. 86.
64. Hawke R. S., Duerre D. E., Huebel J. G., Keeler R. N., Klapper H. K. J. Phys. Earth Planet Interiors, 1972, v. 6, p. 44.
65. Григорьев Ф. Г., Кормер С. Б., Михайлов О. Л., Толочко А. П., Урлин В. Д. Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 286.
66. Ямпольский П. А. Вестн. АН СССР, 1975, № 4, с. 41.
67. Альтшулер Л. В. и др. ЖЭТФ Письма, 1973, т. 17, с. 20.
68. Физика высоких плотностей энергии/Под ред. Крохина О. Н. М.: Мир, 1973.
69. Ададунов Г. А., Густов В. В., Жученко В. С., Косыгин М. Ю., Ямпольский П. А. Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, с. 576.
70. Ададунов Г. А. В сб.: Физика импульсных давлений. Труды ВНИИФТРИ, вып. 44(74). М., 1979, с. 71.
71. Ададунов Г. А. и др. Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 554.
72. Ададунов Г. А., Гольданский В. И., Густов В. В., Косыгин М. Ю., Ямпольский П. А. Докл. I Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М., 1974, т. 2, с. 56.
73. Ададунов Г. А., Гольданский В. И., Густов В. В., Долгов А. А., Казакевич А. Г., Мессинев М. Ю., Никольский В. С., Ямпольский П. А. Тезисы докл. II Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М., 1976, с. 29.
74. Казакевич А. Г. и др. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 92.
75. Бацанов С. С. и др. Докл. I Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М., 1974, т. 2, с. 45.
76. Могилевский М. А. Физика горения и взрыва, 1978, т. 14, с. 110.
77. Kondo K., Yasumoto Y., Sugiura H., Sawaoaka A. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, p. 772.
78. Barker L. M. Shock Waves in Condensed Matter, 1983/Ed. by Asay J. R., Graham R. A., Straub G. K. Amsterdam: North-Holland Publ., 1984.
79. Kaliski S. J. Techn. Phys., 1976, v. 17, p. 267.
80. Ададунов Г. А. и др. Физика горения и взрыва, 1981, т. 17, с. 159.
81. Ададунов Г. А., Мессинев М. Ю. Авт. свид. СССР 812333 (1980); Бюл. изобр., 1981, № 10, с. 23.
82. Дробышев В. Н. Физика горения и взрыва, 1984, т. 19, с. 158.
83. Альтшулер Л. В. В сб.: Детонация. Черноголовка, 1978, с. 119.
84. Бацанов С. С. Химическая физика, 1983, т. 2, с. 669.
85. Жаров А. А. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, с. 73.
86. Дремин А. Н., Бреусов О. Н. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 898.
87. Соловьева А. В. и др. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 125.
88. Ададунов Г. А., Густов В. В., Косыгин М. Ю., Ямпольский П. А. Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 529.
89. Жаров А. А., Ададунов Г. А., Казакевич А. Г., Яковлева И. И., Жулин В. М., Гольданский В. И. Всесоюз. конф. «Современные проблемы эволюционной биохимии и происхождения жизни. Петрозаводск, 1984, с. 8.
90. Жаров А. А., Хорошилова Е. В., Жулин В. М., Яковлева И. И., Кравченко Н. А. Там же, с. 9.

Институт химической физики АН СССР, Москва