

УДК 541.68

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ВЫСОКИХ ДИНАМИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ

Бацанов С. С.

Рассмотрены причины и история возникновения нового направления в физико-химии высоких давлений — химии ударного сжатия. Описаны также случаи фазовых переходов при действии высоких динамических давлений, которые, в принципе, не могут произойти при статическом сжатии, а именно — превращения с понижением плотности. Рассмотрены различные типы химических превращений, главным образом синтезов, которые происходят в конденсированных неорганических веществах при действии ударных волн. Особое внимание обращено на механизм химических реакций и на получение новых соединений и твердых растворов, в том числе с атомами в необычных степенях окисления. Оценены перспективы дальнейшего развития неорганической химии ударного сжатия.

Библиография — 206 ссылок.

Оглавление

I. Введение	579
II. Изменение реальной структуры	581
III. Изменение атомной структуры	585
IV. Химические превращения	593
V. Заключение	600

I. ВВЕДЕНИЕ

В синтетических методах современной химии наряду с вариацией температуры, природы растворителей, агрегатных состояний реагентов в последние годы все чаще применяется техника высоких давлений для целенаправленного воздействия на структуру и состав вещества.

Изменение величины давления позволяет влиять на различные уровни организации материи. Экспериментально установлено, что в диапазоне давлений 1–10 кбар наблюдается пластическая деформация большинства материалов, в области 10–100 кбар — полиморфные превращения, а в интервале 100–1000 кбар — изменение внешней электронной структуры атомов. Хотя разделять ван-дер-ваальсовы, атомные и электронные взаимодействия можно только в первом приближении, очевидно, что повышение уровня давлений открывает новые возможности воздействия на вещество.

Известно, что техника статического создания высоких давлений имеет два существенных ограничения. Во-первых, величина давления, достигаемого на прессах, ограничена механической прочностью рабочего тела установки; в настоящее время рекордные величины статического давления (1–2 Мбар) получены при использовании алмазных наковален. Во-вторых, повышение давления сопровождается уменьшением рабочего пространства прессов. В результате в лабораторных алмазных прессах полезный объем исчисляется уже микронами, и эксперимент позволяет получать только новую информацию о веществе, а не материалы с какими-то новыми свойствами.

Указанные ограничения привели к потребности в создании принципиально нового метода получения высоких давлений, лишенного отмеченных недостатков. Такой альтернативой оказался динамический метод сжатия вещества с помощью ударных волн. Следует заметить, что общие теоретические вопросы физики ударных волн достаточно хорошо разработаны. Газодинамические основы теории ударных волн изложены в известных монографиях [1–3], и поэтому мы ограничимся лишь изложением основной терминологии этой области физики.

Ударные волны образуются в результате столкновения летящих со сверхзвуковой скоростью молекул, частиц с неподвижной или движущейся преградой. Образовавшиеся в преграде ударные волны распро-

строятся со скоростью D и вызывают перемещение массы вещества со скоростью u . Развивающееся в теле динамическое давление равно:

$$p = \rho_0 D u \quad (1)$$

где ρ_0 — исходная плотность обжимаемого вещества.

Энергетическим источником ударных волн может служить детонация взрывчатых веществ, электрический разряд, работа испарения твердых тел при облучении их мощным источником света, электронным пучком и т. п. Время нарастания давления от нормального значения (1 атм) до максимальной величины составляет $10^{-10} - 10^{-12}$ с, время действия высокого давления имеет порядок 10^{-6} с, время спада давления (разгрузки) составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ с. Область, в которой происходит возрастание давления, носит название фронта ударной волны и имеет протяженность от десятков до тысяч ангстрем, в зависимости от агрегатного состояния вещества образца.

Именно за счет концентрации энергии в пространстве и времени динамическим методом удается значительно повысить величину давления. Однако кратковременность действия динамического давления поставила новые вопросы — успевает ли за столь короткое время произойти перестройка атомов в структуре твердого тела и, тем более, успеет ли произойти химическая реакция в смеси обжимаемых ударной волной веществ. Только при положительном решении этих вопросов можно утверждать, что химики получили в свое распоряжение новый инструмент воздействия на вещество.

Очевидно, что решить указанную проблему можно лишь при условии сохранения (в механическом смысле) образца, подвергнутого действию мощных ударных волн, для его изучения традиционными физико-химическими методами. Поскольку при ударном сжатии происходит также повышение температуры, изучение обработанного ударной волной вещества позволит сопоставить его свойства с характеристиками того же вещества, прогретого при соответствующих температурах при нормальном давлении. Если результаты окажутся одинаковыми, то ударная волна — с химической точки зрения — просто еще один способ нагрева вещества, а если будет обнаружено различие, то новый физический прием оригинален. Решение этой задачи — предохранения образцов веществ от механического разрушения и их тщательное физико-химическое изучение — составило основное содержание первоначального этапа развития химии ударного сжатия.

Рассмотрим кратко истоки появления нового научного направления, тот уровень знаний, на котором в 60-х годах начались широкие экспериментальные исследования в области химии ударного сжатия. В 1938—1949 гг. в работах Мишель-Леви и сотр. [4—6] были описаны эксперименты, в которых при детонации смеси, содержащей оксиды металлов и кремния, было зафиксировано образование силикатов. В 1944 г. при нагружении детонационным импульсом двух латунных дисков было обнаружено их соединение (сварка) [7]. В 1948 г. Каррингтон и Гайлер [8] описали изменение реальной структуры железа, дюралюминия и серебра после импульсного сжатия, а именно было обнаружено увеличение числа дефектов и прочности металлов.

Следующий крупный шаг был сделан в 1954 г. Уолшем [9], который на основании вида ударной адиабаты железа высказал предположение о возможности фазового перехода в условиях динамического сжатия. Исследование реальной структуры железа после его ударного сжатия подтвердило это предположение [10, 11]. В 1956 г. Банкрофт и сотр. [12] экспериментально изучили динамическую сжимаемость железа, обнаружили при 130 кбар излом на кривой зависимости объема от давления и нашли в продуктах ударного сжатия ϵ -железо, что однозначно указывало на полиморфное превращение железа в ударных волнах.

Неметаллические объекты были впервые исследованы в 1956 г. Рябининым [13, 14], изучавшим химические соединения, динамически-об-

жатые в цилиндрических ампулах; автор обнаружил возникновение дефектов и процессы полного или частичного разложения органических и неорганических веществ. В 1958 г. в работе [15] была описана техника ударного прессования, в частности, на примерах оксидов алюминия и железа. Сильное искажение структуры, вплоть до полной аморфизации (стеклования), кристаллического кварца наблюдали Де Карли и Джемисон [16]. Наконец, в 1961 г. те же авторы [17] при ударном сжатии графита (при $p \sim 300$ кбар) обнаружили в образце маленькие кристаллки алмаза, в полном соответствии с уравнением состояния углерода, опубликованном Лейпунским в 1939 г. [18].

Работа [17], по нашему мнению, завершила цикл исследований, которые привели к формированию основных элементов нового научного направления — физико-химии ударного сжатия. В Советском Союзе это направление организационно оформилось в Новосибирском научном центре СО АН СССР в виде Отдела физико-химии импульсных давлений, итоги деятельности которого отражены в работе [19]; аналогичный комплекс физико-химических лабораторий сформировался в Москве, в ИХФ АН СССР. Именно сочетание физики ударных волн, «техники сохранения» и химии твердого тела позволило достигнуть очень больших значений термодинамических параметров, обеспечить механическое сохранение продуктов воздействия взрыва на вещество и оптимально подбирать объекты исследования.

К настоящему времени уже накоплена обширная литература по химии ударного сжатия, рассмотреть которую в одном обзоре практически невозможно. Поэтому в данной статье мы подведем итоги развития лишь неорганической химии высоких динамических давлений, причем в своем изложении мы последовательно рассмотрим все более глубокие уровни структурных изменений материи под действием ударных волн и соответствующие молекулярно-физические и химические последствия этих изменений. Такой подход не может, естественно, отразить все исследования по рассматриваемым вопросам. Дополнительную литературу можно найти в обзорных работах [20, 21].

II. ИЗМЕНЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

При распространении ударных волн через кристаллический образец на границе сжатого и невозмущенного вещества вследствие резкого градиента давлений происходит дробление и разориентировка кристаллитов. В результате увеличиваются плотность дислокаций и микротвердость образца. Впервые это было обнаружено в работах [22–27] (на примере MgO).

В наших исследованиях [28–31] были изучены монокристаллы щелочных галогенидов и флюорита, сохраненные после динамического нагружения, причем в ряде случаев плотности дислокаций и микротвердость определяли при разных ориентациях кристаллов. Было обнаружено, что после динамического сжатия до давления 60–80 кбар в образцах щелочных галогенидов плотность дислокаций повышается на 5–6 порядков, причем рост плотности оказался минимальным для направления $\langle 110 \rangle$, в то время как при отжиге уменьшение дислокаций и микротвердости быстрее происходит вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Последнее обстоятельство объясняется, по-видимому, анизотропией пластичности кристаллов. Разориентировка блоков в исследованных нами ударно-обжатых монокристаллах изменялась в пределах от 40° до 3° .

Полученные на опыте значения поверхностных плотностей дислокаций (10^{10} – 10^{11} см^{-2} для щелочных галогенидов и 10^{12} см^{-2} для MgO) можно объяснить с помощью следующих оценок. Размер кристаллических блоков (областей когерентного рассеяния, ОКР) в ударно-обжатых монокристаллах составляет $\geq 100 \text{ \AA}$ [30, 32]. Если предположить, что дислокации ограничивают эти блоки, то для 1 см^3 максимальное число поверхностных дислокаций $\sim 10^{18}$ – 10^{19} , а следовательно, плотность дислокаций $\sim 10^{12}$ – 10^{13} см^{-2} . Вследствие остаточного тепла часть

дислокаций исчезнет и их плотность снизится на один—два порядка. Таким образом, остаточная плотность дислокаций не должна превышать 10^{11} — 10^{12} см $^{-2}$, как и получено в эксперименте.

При исследовании дислокационных структур методом фигур травления была обнаружена интересная особенность [30] — наследование ударно-обожатым веществом свойств исходного материала. Так, кристаллы LiF, NaCl и CsI после ударного воздействия сохраняют исходную дислокационную структуру, на фоне которой проявляются новые сетки дислокаций. В случае же KBr, который претерпевает фазовый переход при использованных динамических нагрузках, после сжатия была найдена только новая дислокационная картина, что вызвано, по-видимому, разрушением исходной структуры вследствие передвижек атомов. В [33] авторы предположили, что полиморфное превращение вообще должно уничтожить кристалличность тела, однако, как показывает опыт, монокристалл может быть сохранен и после фазовой перестройки.

Вместе с тем, в случае кварца [16] и силикатов под действием ударных волн может произойти полная или частичная аморфизация кристаллов. Последнее явление наиболее подробно изучено в работах [34, 35] оптическими и рентгеновскими методами. Показано, что в объеме кристалла возникают участки (субмикроскопические включения) разупорядоченной аморфной фазы; в результате анизотропия свойств ударно-обожатого кристалла снижается и он по своим параметрам приближается к изотропным телам.

Рентгеновские исследования динамического сжатия монокристаллов показали, что за фронтом ударной волны в LiF [36—38, 41, 44, 45], Al [39, 43], BN [40, 42] сразу же устанавливается кристаллический порядок и что на уровне элементарной ячейки ударное сжатие при высоком давлении изотропно. Для KCl [43] после фазового перехода рентгеновские рефлексы были значительно ослаблены и уширены, что свидетельствует о дроблении блоков до размеров ~ 100 Å. При ударном сжатии NaCl [44] наблюдали одноосную деформацию и отметили существование кристаллического порядка в течение микросекунды за фронтом ударной волны. Линии на рентгенограмме в случае NaCl как и KCl оказались шире, чем для исходного монокристалла, а интенсивность рефлексов меньше; однако линии были выражены четче, чем для типичного порошка. Уширение линий объясняется дроблением зерен и увеличением плотности дислокаций. Рефлексы на рентгенограммах образцов ударно-обожатого NaCl исчезают через 0,8 мкс после пика давления вследствие искажения кристалла пластической деформацией.

Таким образом, согласно рентгеновским данным ударное сжатие монокристаллов при больших давлениях происходит изотропно, при средних давлениях наблюдаются отклонения от изотропности, а при малых давлениях имеет место одноосное сжатие. В области действия высокого давления наблюдается упорядочение материала, а одновременно с разгрузкой начинается его деформация и разупорядочение. Это обстоятельство позволило американским [36, 40] и немецким [44] авторам предположить, что дробление зерен и вообще изменение реальной структуры происходит вследствие растягивающих напряжений в волне разгрузки, а не на фронте ударной волны.

Вместе с тем, первые наши эксперименты по изучению реальной структуры монокристаллов [28, 30] показали, что плотность дислокаций по мере увеличения веса заряда взрывчатого вещества, т. е. увеличения плавности разгрузки, и уменьшения действия растягивающих напряжений либо не изменяется, либо даже несколько увеличивается. Отсюда следует, что важную роль в формировании дефектов играет фронт ударной волны, а при разгрузке дефектность материала как увеличивается за счет пластических деформаций, так и уменьшается под действием температуры (см. ниже).

Одновременно с изучением монокристаллов большое внимание уделялось также исследованию реальной структуры поликристаллических

Таблица 1

Размеры кристаллитов ударно-обжатых порошков

Вещество	ОКР, Å	Вещество	ОКР, Å
C, TiO ₂	100	UO ₂	230
Al ₂ O ₃	130	Al ₂ SiO ₅	250
BN, AlN, Mo	150	Ni, LaB ₆	270
LiF, MgO	160	Cu	350
CdF ₂	180	ZrC	370
CaF ₂	190	NaF	440
BaF ₂	220		

материалов, подвергнутых действию динамических нагрузок. Картина распространения ударных волн в порошках сложнее, чем в монокристаллах, так как в первом случае проявляются также эффекты на поверхностях кристаллических зерен — многократные отражения, отколы, контактное плавление, поверхностное испарение и т. д. В табл. 1 приведены минимальные размеры ОКР ударно-обжатых поликристаллов по данным [46]; вещества расположены в порядке уменьшения дисперсности материала, достигнутой за один акт ударного сжатия.

Минимальное значение ОКР не удается снизить повторным ударным нагружением того же материала. Так, в результате однократного сжатия CaF₂ и BaF₂ получились анизотропные (в соответствии с различной прочностью по разным направлениям) кристаллические блоки размером 180—600 и 220—380 Å для направлений <110> и <111> соответственно [47]. В результате повторного сжатия кристаллы дробились только по большим осям: размеры максимальных осей эллипсоидальных ОКР в образцах CdF₂ и BaF₂ уменьшились до 380 и 260 Å соответственно, тогда как длины минимальных осей при повторном нагружении не изменились. Аналогичная картина была получена и при ударном сжатии оксидов магния и алюминия. Это приближение к изометричным ОКР соответствует обнаруженному на примере монокристальных силикатов усилению изотропности свойств при ударном сжатии (см. выше).

В согласии с рентгеновскими данными о диспергировании поликристаллов находятся и результаты определения гранулометрического состава порошков: также было обнаружено, что крупные кристаллические зерна дробятся сильнее, чем мелкие [48, 49].

Приведенные факты позволяют предположить, что «дробящее действие» ударных волн имеет определенный предел (как если бы кристаллический порошок продавливается через ячейки «сита» определенного размера). Рассмотрим механизм работы этого «сита» и факторы, которые определяют размеры его ячейки. Если вернуться к картине распространения ударной волны в кристаллическом образце, то легко видеть, что максимальные напряжения (градиент давлений) кристаллы будут испытывать лишь во фронте ударной волны, так как перед ним будет находиться невозмущенное вещество, а за ним — сжатое. Глубину фронта обычно оценивают величиной, равной примерно десяти параметрам кристаллической ячейки, т. е. ~100 Å [50]. Таким образом, минимальный размер ячейки «сита» определяется просто структурой фронта ударной волны. В работе [51] показано, что под действием ударных волн кристаллические зерна в стягах приобретают форму, близкую к эллипсоиду, с малой осью, перпендикулярной ударному фронту.

Механизм дробления кристаллов, вообще говоря, может быть различным. Если размер кристаллита (*l*) значительно больше глубины ударного фронта (*h*), то ситуация благоприятна для возникновения сильных искажений, деформаций блоков, что способствует в дальнейшем (в волне разгрузки) раскалыванию кристалла по «ослабленным» направлениям. Если размер *l* соизмерим с *h*, то под действием высокого давления возникают деформации или даже микроотколы на границе зерен. В случае

Таблица 2

Зависимость микронапряжений от размеров кристаллитов

Вещество	ОКР, Å	$10^3 \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$	Вещество	ОКР, Å	$10^3 \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$
CaF_2	330	1,2	Al_2O_3	810	3,3
CaF_2	370	1,4	Al_2O_3	1500	3,6
CdF_2	180	1,6	Mo	145	1,8
CdF_2	380	1,8	Mo	185	2,5
CdF_2	650	1,9	Mo	265	3,4
Al_2O_3	660	2,4			

$l \leq h$ область высокого давления не искажает и не дробит кристаллические блоки.

Следовательно, деформация кристаллических зерен происходит, главным образом, в процессе нагрузки или разгрузки вещества, причем после пребывания кристалла в зоне высокого давления приобретенные ранее дефекты не исчезают. Механизм такого запоминания, по-видимому, связан с разориентацией кристаллитов, вызванной сильными колебательными движениями на фронте ударной волны и обнаруживаемой по астеризму рентгеновских рефлексов на сохраненных кристаллах.

В самом деле, сжатие поликристаллических образцов в области высокого давления может ликвидировать микропоры и трещины, увеличить кажущиеся размеры зерен, т. е. улучшить кристалличность материала, но не может точно «состыковать» все разориентированные кристаллиты в один монокристалл. Поэтому после спада давления вновь проявляются все дефекты и искажения, возникшие в кристалле в ходе ударно-волнового нагружения или имевшиеся в исходном материале. В результате можно ожидать, что микронапряжения будут возникать скорее в больших зернах, чем в малых кристалликах, и, соответственно, плотность дислокаций будет увеличиваться прямо пропорционально размеру ОКР, а не обратно пропорционально, как это всегда бывает при обычном растирании порошков. Аналогичная картина такой необычной зависимости концентрации микронапряжений от размеров кристаллитов была обнаружена при исследовании действия радиации на кристаллы [52]. Аналогия между ударно-волновым и радиационным воздействием наблюдается и в других случаях, что видно из дальнейшего изложения. Отжиг ударно-наведенных и радиационных дефектов возвращает реальную структуру вещества к равновесному состоянию.

В табл. 2 приведены результаты исследования реальной структуры ряда ударно-обжатых поликристаллических веществ по данным работы [47] (величины микронапряжений $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = \Delta d/d$, где d — межплоскостное расстояние). Примеры равновесных зависимостей $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ от ОКР мы не приводим из-за их тривиальности. Сопоставление продуктов ударного сжатия, извлеченных, например, из разных частей ампулы сохранения и имеющих разные типы зависимостей микронапряжений от размеров кристаллитов, позволяет получить дополнительную информацию о поле температур в данной ампуле.

Накопление микронапряжений внутри больших зерен приводит к их раскалыванию в процессе разгрузки. В результате разрушения кристаллов вещество выделяет избыточную свободную энергию. Критическую плотность дислокаций, превышение которой приводит к хрупкому разрушению кристаллов, мы рассмотрим в дальнейшем при описании процессов ударного прессования порошков.

Диспергирование частиц и появление в них значительных микронапряжений после ударного сжатия приводит к росту свободной энергии и сказывается поэтому на молекулярно-физических свойствах вещества. Так, при записи кривых нагревания было обнаружено, что эндо-эффекты (плавление порошков) выражены слабее, а экзо-эффекты (химические соединения атомов) — сильнее, чем у тех же смесей до динамического воздействия [53]. С этим результатом согласуются данные по определен-

нию запасенной после ударного воздействия энергии на примере оксидов магния и алюминия [49].

Активация порошков ударно-волновой обработкой имеет важное технологическое значение (см. ниже). Изучение реальной структуры порошков оказалось полезным при исследовании топографии и особенностей упрочнения твердых тел, при установлении механизмов фазовых переходов и даже для решения задач по конструированию систем сохранения. Сейчас процедура изучения реальной структуры на основе анализа формы рентгеновских линий является весьма важным этапом исследования процессов и анализа результатов динамического воздействия на вещество.

III. ИЗМЕНЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

Изменение атомной структуры вещества в течение длительного времени было главной целью физики высоких давлений (например, превращение графита в алмаз). В настоящее время цели и возможности техники высоких динамических давлений расширились, но полиморфные превращения все еще составляют очень важное направление деятельности исследователей.

На первом этапе исследования физикохимии ударного сжатия главное внимание уделяли самому факту наличия или отсутствия фазовых переходов, затем — на стадии определения давлений этих превращений — начали сопоставлять результаты динамических и статических экспериментов, наконец, наступила пора выявления особенностей полиморфных превращений в ходе динамического нагружения. Соответственно этому мы разделим все изученные динамические фазовые переходы на три группы: близкие по своим параметрам к статическим переходам; отличающиеся по характеру или свойствам продуктов; сугубо специфические, проявляющиеся только в ударно-волновых процессах явления.

Рассмотрим сначала качественную картину сжатия твердого тела. Этот процесс, как известно, начинается с уплотнения вещества на макроскопическом уровне: выдавливания воздуха из пор, ликвидации трещин, уничтожения пустот и дислокаций. Затем начинается процесс уплотнения за счет сокращения межатомных расстояний, сначала в рамках исходной структуры — изоморфное сжатие. По мере уменьшения расстояний, структура вещества будет все больше удаляться от области термодинамической стабильности. Наконец, наступает момент, когда данному веществу с исходной структурой будет уже невыгодно находиться в новых термодинамических условиях, и структура вещества скачком перестраивается, т. е. наступает фазовый переход 1-го рода. Если процесс сжатия продолжается, то на каком-то следующем уровне давлений может произойти новый фазовый переход и т. д. Наиболее подробно последовательность полиморфных превращений под давлением, ведущих к возрастанию плотности, т. е. координации атомов, изучена на примере диоксидов элементов (MO_2): структурный тип кварца, SiO_2 имеет координационное число КЧ=4; следующий по плотности структурный тип TiO_2 имеет КЧ=6; затем имеем структурный тип ZrO_2 (КЧ=7), который переходит в структурный тип CaF_2 (КЧ=8), и, наконец, структурный тип $PbCl_2$ (КЧ=9) [54].

Таким образом, на потенциальной поверхности кристалла имеется серия минимумов, соответствующих различной плотности упаковки атомов в пространстве.

Помимо главных минимумов, на потенциальных кривых возможно присутствие побочных, дополнительных минимумов в районе термодинамической стабильности основных структур. В условиях статического сжатия, когда нагружение и спад нагрузки происходят сравнительно медленно, зафиксировать эти состояния не удается. Резкое снижение динамического давления и температуры позволяет «закалить» и сохранить сжатое состояние вещества (без изменения симметрии кристалла), что было впервые обнаружено нами в работах [55, 56]. Этот тип изменения структуры был назван нами изоморфным переходом. Следует заметить,

Таблица 3

Изоморфное сокращение параметров ячеек

Вещество	КЧ	Параметры ячеек, Å		$\Delta a, \text{Å}$
		исходный	после сжатия	
BN	3	6,66	6,56	0,1000
CuBr	4	5,690	5,643	0,0470
MnCr ₂ O ₄	6	8,422	8,414	0,0080
CaF ₂	8	5,4620	5,4592	0,0028
CdF ₂	8	5,3839	5,3819	0,0020

что, вообще говоря, изоморфные переходы были известны и в физике статических давлений [57]. Так, в случае соединений редкоземельных металлов при наложении статических нагрузок происходило повышение степени окисления металла и соответствующее сокращение параметров ячеек без изменения их симметрии. Однако при динамическом сжатии уменьшение габаритов ячеек наблюдается и для соединений таких металлов, которые не имеют следующих степеней окисления (наряду, конечно, с классическими случаями изоморфного сжатия при изменении валентности).

В табл. 3 приведены результаты определения параметров ячеек изоморфно-сжатых поликристаллов [55]. Видно, что величина изоморфного сжатия растет вместе с рыхлостью структуры, которая, как правило, обратно пропорциональна КЧ. Интересно, что обнаруженные изоморфные переходы предшествуют обычным фазовым переходам, т. е. являются как бы предварительной подготовкой к геометрической перестройке структуры кристаллов. Во всяком случае, нам пока ни разу не удалось зафиксировать в сохраненном веществе изменения параметров ячеек в тех диапазонах давлений, где не проявляются полиморфные превращения исследуемых веществ. Аналогичные изоморфные изменения параметров были найдены позднее и другими авторами [58, 59].

Хотя изменения параметров элементарных ячеек невелики, тем не менее они сильно влияют на физические свойства веществ. Так, сокращение параметра ячейки флюорита составило всего 0,01% от длины связи, но диэлектрическая проницаемость вещества при этом возросла с 7,1 до 7,9, т. е. более чем на 10%. В случае CuBr диэлектрическая постоянная исходного образца, равная 10,0, увеличилась после изоморфного сжатия до 17,8, т. е. на 80%, тогда как параметр элементарной ячейки сократился всего на 0,8%. Такое резкое увеличение поляризуемости кристаллов изоморфно-сжатых веществ обусловлено перекрыванием электронных оболочек сближающихся атомов.

Когда при возрастании давления состояние системы отвечает главному минимуму на потенциальной поверхности, происходит обычный фазовый переход с полным изменением структуры вещества. Если при этом сжимаемое тело не имеет (или имеет очень мало) дефектов, то величины давлений переходов при статическом и динамическом нагружении оказываются очень близкими (см. табл. 4).

Некоторое различие в значениях давлений фазовых переходов (в табл. 4) вызвано не только возможными ошибками опыта, в том числе химическим и структурным различием исследуемых материалов, но и температурным фактором динамического сжатия. В самом деле, при статическом нагружении можно независимо влиять на температуру сжимаемого образца, охлаждая или нагревая его до точно известной температуры (если в работе отсутствует специальное указание, то это означает, что сжатие проводили при комнатной температуре). При ударном же сжатии нагружаемое вещество одновременно нагревается, и поэтому давление «динамического» перехода получается больше, чем «статического». Если динамическое и статическое сжатие вещества проводить при одинаковой температуре, то можно ожидать еще большего соответствия

Таблица 4

Давления фазовых переходов [60]

Вещество	Давление, кбар		Вещество	Давление, кбар	
	статиче- ское	динамиче- ское		статиче- ское	динамиче- ское
Fe	130	130	Ge	120	125
P	90	100	GdS	27	28
Bi	25	27	KCl	20	19
I	240	270	Si	115	130
Sb	85	88	CaF ₂	100	120
Se	130	150	GaAs	193	203

величин давлений фазовых переходов, осуществленных разными методами.

Вещества, перечисленные в табл. 4, обладают одной общей особенностью — в них не удается создать достаточную концентрацию дефектов. Плотность этих веществ с помощью различных воздействий удается уменьшить лишь немного, максимум на 10%, тогда как плотность графита и нитрида бора, например за счет создания дефектов структуры, можно понизить на 50%. Причина такого различия заключается в гомодесмическом характере структур, а в ряде случаев (для P, Bi, I, KCl) и в большой пластичности кристаллов, которая способствует быстрому дрейфу дислокаций в процессе деформирования и экспозиции образца уже при комнатной температуре.

В случае веществ, обладающих гетеродесмической структурой, в частности слоистого типа (графит, нитрид бора), давление фазового превращения при динамическом сжатии может сильно превышать «статическое» значение, если исходный материал имеет достаточную концентрацию дефектов [61, 62]. Как будет показано ниже, при очень большой концентрации дефектов излом на кривой ударной сжимаемости может вообще отсутствовать [63, 64], а продукты ударного сжатия не будут содержать фазы высокого давления.

Термодинамическая причина повышения давления фазового перехода при динамическом сжатии дефектных кристаллов заключается в их пониженной плотности, которая приводит к повышению эффективной пористости образца (на атомном уровне) и, следовательно, к росту температуры ударного сжатия, что делает необходимым увеличение давления в системе. При очень большой концентрации дефектов, т. е. у веществ, близких к аморфному состоянию, наблюдается размытие границы фазового перехода из-за структурной неоднородности образца, классическим примером чего могут служить температуры размягчения стекол.

Дефекты влияют также на кинетику превращения. Очевидно, что вакансии, дислокации, разориентировки блоков в кристаллической структуре приводят к нарушению когерентности перестройки, к замедлению процесса превращения. Для ликвидации дефектов нужно затратить работу, которая в условиях действия высокого давления совершается за счет увеличения длительности или величины нагрузки. Поскольку в случае действия ударных волн время динамического давления ограничено, остается второй путь — повышение давления начала фазового перехода.

Этот эффект имеет место и при статическом сжатии. Так, при исследовании полиморфизма галогенидов калия и рубидия мы обнаружили [65], что последовательное нагружение одного и того же образца (сопровождающееся увеличением концентрации дефектов) приводит к постоянному росту давления начала превращения, которое может превысить стандартное значение почти на 100%. Таким образом, если образец обогащен дефектами, то при стандартном значении давления фазовый переход может не наблюдаться как, например, при ударном сжатии некоторых сортов графита и нитрида бора [63, 64].

Следует отметить, что рост давления начала перехода всегда сопровождается понижением давления конца превращения, в результате чего

среднее значение давления фазового перехода остается примерно постоянным. Таким образом, если образец обогатить дефектами до некоторого критического значения, то нижняя ветвь петли гистерезиса достигнет области нормального давления. Другими словами, удастся при нормальному давлении сохранить фазу высокого давления. Именно такова причина существования в течение определенного времени структур типа CsCl в щелочных галогенидах, продавленных при высоких давлениях через фильтры [66].

Можно предположить, что при ударном сжатии, когда нагрузка и спад давления происходят за очень короткое время (т. е. создаются наиболее благоприятные условия для максимального гистерезиса) фазы высокого давления будут сохраняться в такой степени, которая невозможна в статических условиях. Это обстоятельство чрезвычайно важно для экспериментов с сохранением ударно-обжатых образцов, где удается реализовать не только обычные полиморфные превращения, которые получаются и при статическом сжатии, но и необычные, характерные только для высоких динамических давлений.

Рассмотрение результатов экспериментов начнем с обычных фазовых переходов I рода. Существенное место в советских исследованиях по химии ударного сжатия заняло изучение соединений лантанидов и актинидов, подвергнутых действию взрыва. Так, в 1965 г. мы провели физико-химическое изучение продуктов ударного сжатия C-форм оксидов редкоземельных металлов и в 1966 г. были получены доказательства превращений типа $C \rightarrow B$ всех Ln_2O_3 , для которых эти модификации были неизвестны при нормальных давлениях [19]. Следует заметить, что в 1964 г. B-формы ряда оксидов редкоземельных металлов были получены в статических экспериментах [67], однако физические свойства этих веществ не были изучены. Поэтому в нашей работе [68] мы привели рентгеновские параметры, плотности, показатели преломления и ИК-спектры B- Ln_2O_3 , а также температуры отжига (в пределах 350°—500°C) этих модификаций обратно в C-форму, что однозначно указывает на физическую природу данного превращения. Сравнительно низкая температура отжига B-форм заставила принять специальные меры к уменьшению влияния термического фактора при динамическом сжатии: для осуществления полиморфных превращений были применены цилиндрические ампулы с центральным металлическим стержнем [68]. Впоследствии превращения оксидов редкоземельных металлов из структуры типа C в B-формы были подтверждены в работах [69, 70].

В 1966 г. в нашей лаборатории были обнаружены и в дальнейшем детально исследованы фазовые переходы в соединениях состава $M\text{F}_4$, где $M = \text{Ce}, \text{Th}$ и U [19, 71—74]. Если исходные тетрафториды имели структуру типа ZrF_4 , то после ударного сжатия были получены структуры типа LaF_3 , где 25% мест в катионной подрешетке вакантны (поэтому формулы новых модификаций правильнее писать в виде $M_{0,75}\text{F}_3$). Рефрактометрические исследования подтвердили факт повышения координационного числа атомов в кристаллической структуре этих соединений под действием ударных волн. Структура, в которой наряду с уплотнением вещества происходит «вычитание» атомов из металлической подрешетки, также, по-видимому, образуется вследствие закалки ударно-сжатого вещества. С таким предположением согласуется отсутствие аналогичного фазового перехода при статическом сжатии [75], хотя автор работы [75] не исключает того, что в этом случае не был достигнут нужный уровень давления. Аналогичное по существу явление позднее обнаружили авторы работ [76, 77] — в результате ударного сжатия Nb_2O_5 и Ta_2O_5 при очень незначительном изменении состава происходило образование структуры типа TiO_2 .

Классические полиморфные превращения с повышением плотности в результате применения высоких динамических давлений были реализованы нами для сульфидов редкоземельных металлов состава Ln_2S_3 [78]. Как и оксиды, сульфиды легких и тяжелых редкоземельных металлов отличались по структуре, и точно так же до динамических экспериментов

фазовые превращения с увеличением плотности были реализованы в условиях статического сжатия [79]. Для сульфидов Tb, Dy, Ho, Er и Y в результате динамического нагружения также был обнаружен переход из моноклинной формы (типа Ho_2S_3) в более плотную кубическую форму (типа Th_3P_4).

К классическим полиморфным превращениям с увеличением координационных чисел атомов относятся переходы в результате ударного сжатия гексагонального (кварцевого) GeO_2 [80, 81]. Известно, что при нормальном давлении GeO_2 существует в двух формах — низкотемпературной, типа рутила ($\text{КЧ}=6$) и высокотемпературной типа кварца ($\text{КЧ}=4$). При температуре выше 1000°C происходит превращение типа $6 \rightarrow 4$, ниже 1000°C — превращение $4 \rightarrow 6$, причем действие статического давления не оказывает существенного влияния на границы термического перехода [82]. Более того, в отсутствие нагревания, под действием только умеренного статического давления фазовое превращение типа $4 \rightarrow 6$ в чистом GeO_2 идет крайне медленно из-за малой скорости диффузии [83]. Под действием же динамических давлений переход с увеличением КЧ в GeO_2 протекает очень легко. Если использовать интенсивное ударно-волновое воздействие, то наряду с полиморфными превращениями в кристаллической фазе образуется желтый стеклообразный GeO_2 . При изменении условий нагружения было получено плотное стекло, в котором ИК-спектроскопическим методом обнаружена как четверная, так и шестерная координация атома германия. Такая рутилоподобная структура в стеклообразном диоксиде германия получена нами впервые [81].

При использовании интенсивного ударно-волнового воздействия на обычный стеклообразный GeO_2 позднее была найдена не только фаза рутила, но и еще более плотная (на 5%) кристаллическая модификация [84]. Интересно, что и при статическом сжатии стеклообразного GeO_2 образуется новая, более плотная фаза [85]. По мнению Аренса [86], стеклообразная фаза — наиболее удобный источник получения стишовита (подробнее см. ниже).

Как уже говорилось, ударное стеклование диоксида кремния впервые наблюдали Де Карли и Джемисон [16]. Фазовые превращения в диоксиде кремния с повышением плотности изучались в работах [87] и [88]; в первой работе был обнаружен стишовит, а во второй — коэсит. Позднее эту систему исследовали авторы работ [89—91]. Отметим также исследование [92], авторы которого пришли к выводу, что фазовый переход в кварце типа $4 \rightarrow 6$ соответствует столь высокой температуре, что при этом образуется плотное стекло с группировкой SiO_6 в первой координационной сфере. В этой связи следует отметить результаты исследований метеоритов из кратеров, в которых были найдены и коэсит, и стишовит [93, 94], причем плотные формы часто обнаруживали в качестве вкраплений в смесь кристаллического и стеклообразного диоксида кремния [95]. Отмеченное обстоятельство помогло нам выбрать естественный метод получения плотных форм SiO_2 , а именно — сильное ударное сжатие кварца и последующее разделение продукта динамического воздействия с помощью тяжелых жидкостей. Таким способом удается легко получать коэсит и стишовит при ударном сжатии α -кварца [96].

Вопрос о стабилизации ударных фазовых переходов имеет принципиальное значение, но пока еще далеко не решен. Даже в тех случаях, когда удается сохранить после взрыва новую фазу, нет уверенности, что именно она образуется в условиях высоких динамических давлений. Например, в работе [97] на кривой сжимаемости TiO_2 был обнаружен излом при 330 кбар, причем изменение объема образца при фазовом переходе составило 21%. Однако в сохраненных образцах новая модификация, имеющая искаженную структуру флюорита, оказалась существенно менее плотной. Авторы предположили, что в момент действия ударной волны образовалась структура типа PbCl_2 , а при разгрузке понизилась степень координации атомов и уменьшилась плотность вещества; распад плотной модификации произошел под действием остаточного тепла.

Быстрый отжиг плотной модификации при 550° С отмечали авторы работы [98].

Для уменьшения эффекта отжига под влиянием остаточного тепла применяют разные приемы. Самым очевидным является уменьшение степени заполнения ампул или даже переход к ударному сжатию монокристаллов, что с успехом было продемонстрировано в работах [58, 99]. Весьма полезным оказался также «химический» прием — смачивание порошка в ампуле сохранения водой, которая, заполняя поры, вытесняет воздух и за счет своей большой теплоемкости вызывает резкое снижение остаточной температуры разгруженного тела. В работе [100] таким способом удалось уменьшить степень разложения PbO₂ при осуществлении фазового перехода и зафиксировать переходы, известные из статических экспериментов, для CdS и CaCO₃. В работах [101, 102] при ударном сжатии водной суспензии HgO была получена новая (коричневая) модификация оксида ртути, которая значительно отличается по свойствам от известных — красной и желтой форм. Несмотря на существенные отличия молекулярно-оптических свойств и плотности коричневой формы HgO, рентгеновские характеристики этой фазы оказались практически неотличимы от характеристик известных модификаций. В рентгеновском спектре поглощения L_{III} — край поглощения коричневой формы — сдвинут в длинноволновую сторону [103, 104]. На основании этого авторы [101, 102] предположили наличие локальных изменений координации атомов кислорода в коричневой модификации, хотя большое различие в атомных номерах ртути и кислорода не позволило выявить рентгеновскими методами вкрапления новой фазы. При нейтронографическом исследовании коричневой модификации HgO были получены некоторые доказательства в пользу этого предположения [105].

Как уже говорилось выше, в таких слоистых структурах, как графит и нитрид бора, в случае образцов, сильно обогащенных дефектами, переход в структуру алмаза под действием ударных волн заторможен («размазан») или даже отсутствует вовсе. Ударные эксперименты с графитом проводились, начиная с 1961 г. (см. выше, с. 581, а также работы [106, 107]), а нитрид бора впервые был подвергнут ударному сжатию и сохранен для последующего исследования только в 1965 г. в нашей лаборатории [108].

Ударное сжатие по цилиндрической схеме турбостратного (пиролитического) BN низкой плотности привело лишь к незначительному увеличению плотности образца, хотя по оси цилиндрической ампулы сохранения были обнаружены прозрачные кристаллики с плотностью 2,5—2,6 г/см³, в рентгенограмме которых, наряду с другими, присутствуют линии вюрцитной модификации BN: 2,20 (ср.), 2,08 (ср.), 1,95 (ср.), 1,54 (сл.), 1,26 (о. сл.) и 1,17 (о. сл.) Å. Присутствие рефлексов от других межплоскостных расстояний не позволило нам утверждать, что новая фаза (мы назвали ее «Е-фазой») содержит в качестве компонента алмазоподобную модификацию, хотя приведенные выше линии бесспорно указывают на геометрическое родство Е-фазы с плотными формами нитрида бора. Эта модификация в 1976 г. была воспроизведена японскими исследователями при ударном сжатии BN (по плоской схеме) до 600 кбар, причем исходный материал подвергался двукратному (подряд) динамическому сжатию [109]. Это примечание весьма существенно, так как после первого акта ударного сжатия в материале возникает множество дефектов и он приближается тем самым по своей структуре к турбостратному состоянию, т. е. здесь реализованы условия, довольно близкие к нашим экспериментам. В работе [110] при импульсном разряде между стержнями из бора в атмосфере азота также получена Е-фаза, причем она была зафиксирована при кратковременном воздействии, тогда как увеличение времени воздействия (числа импульсов) привело к получению классической модификации алмаза. Отсюда был сделан вывод, что образование Е-фазы есть первая стадия превращения структуры графита в алмазную. Наконец, недавно Е-фаза была получена при лазерном облучении графитоподобного нитрида бора, причем опять уве-

личение времени или интенсивности облучения приводило к получению вюрцитоподобной модификации BN [111].

Простейшим объяснением природы Е-фазы было бы предположение об образовании смеси или твердом растворе (например, типа блочного изоморфизма) графитной и алмазной фаз BN. Однако тождественность свойств образцов Е-фазы, полученных разными способами, а также изменение лишь ее концентрации, а не характеристик при изменении дозы воздействия указывает на индивидуальность данного продукта. К сожалению, из-за низкого качества кристаллов удалось определить только параметры ячеек: $a=7,2$, $b=8,1$ и $c=18,9 \text{ \AA}$ [112].

Позднее автор работы [113] получил близкие по свойствам поликристаллы углерода, которые он считает аналогом Е-фазы. Хотя в известном обзоре [114] данная фаза была названа просто плотной модификацией (алмазного типа), мы считаем целесообразным выделить ее как некоторую промежуточную структуру, в которой, возможно, графитные сетки соединены алмазными мостиками в определенной последовательности (см. работу [115]).

В работах [116] и [117] ударным методом были получены алмазные формы BN, причем в работе [117] показано, что выход плотных форм растет симбатно увеличению плотности (т. е. кристаллического совершенства) исходного графитоподобного нитрида бора. Одновременно и независимо мы [80] показали, что для успешного осуществления фазового перехода необходимо структурное совершенство гексагонального BN. Затем нами были получены плотные формы BN при ударном сжатии достаточно совершенного исходного материала [118]. В работе [119] подробно рассмотрен кристаллографический аспект перехода гексагонального нитрида бора в тетрагональную или кубическую модификации. Позднее исследования механизма фазового превращения графитоподобной модификации в алмазную с точки зрения реальной структуры исходного и ударно-превращенного нитрида бора выполнили авторы работы [113].

Заканчивая описание полиморфных превращений при ударном сжатии, рассмотрим некоторые необычные фазовые переходы, которые не могут происходить при статическом нагружении вещества. Мы имеем в виду фазовые переходы с понижением плотности. Вообще говоря, отжиг плотных модификаций под действием остаточного тепла, о чем уже говорилось выше, может считаться формальным итогом динамического нагружения тела. Однако для веществ, которые после нагревания при нормальном давлении испытывают фазовые превращения с уплотнением структуры (AgI , PbO , MnS , Ln_2O_3 и др.), температура (а тем более — высокое давление) уже не может способствовать понижению плотности. Другими словами, плотную модификацию веществ этого класса невозможно превратить в рыхлую ни при каком изменении термодинамических параметров. При изучении именно таких веществ в нашей лаборатории, начиная с 1965 г., были зафиксированы фазовые переходы с уменьшением плотности, т. е. ударно-волновое воздействие превратило необратимые переходы в обратимые. Первый обзор литературы, посвященный этой теме, представлен в [19], а более подробные сведения содержатся в статьях [60, 112].

После обнаружения фазовых переходов с уменьшением плотности при ударном сжатии аналогичные превращения были получены в опытах с облучением веществ [120], при измельчении кристаллов в шаровой мельнице [121] и при статическом сжатии со сдвигом [122]. Во всех этих процессах вследствие генерации большого числа дефектов происходит частичная или полная аморфизация вещества, которая приводит к активации порошка и созданию условий для возникновения и быстрого роста зародышей новой фазы, стабильной в данных термодинамических условиях¹. Таким образом, под действием ударных волн исходная

¹ В случае α -сподумена промежуточная аморфная фаза была зарегистрирована экспериментально [124].

структура разрушается, а остаточное тепло вызывает кристаллизацию новой фазы, вначале наименее плотной, а при дальнейшем нагревании — наиболее плотной.

Согласно развивающейся выше модели, физическая причина уменьшения плотности состоит в понижении координации атомов по мере дробления кристаллических зерен. Поскольку при дроблении кристаллов увеличивается доля поверхностных атомов, которые имеют меньшие координационные числа, чем в объеме кристалла, то вместе с измельчением будет происходить и уменьшение статистического (эффективного) координационного числа атомов. Оценки показывают, что с учетом понижения координационных чисел из-за образования вакансий и дислокаций дробление до размеров 50—100 Å достаточно для понижения эффективного координационного числа на 1—2. В этом случае энергия измельчения (реализованная в возросшей поверхностной энергии) сравнима с теплотой фазового перехода.

С изложенных позиций интересно проанализировать полиморфные превращения в сталях. Известно, что нагревание железа сопровождается переходом $\alpha \rightarrow \gamma$ (или $\beta \rightarrow \gamma$), идущим с увеличением плотности. Обрат-

Таблица 5
Увеличение параметров ячеек
при изоморфных переходах

Вещество	$\Delta a, \text{ \AA}$	Ссылки
SiO_2	0,013	[125]
SiO_2	0,067	[125]
Ni	0,04	[126]
NdF_3	0,027	[127]

состава сталей при полиморфном превращении, роль легирующих добавок естественно объяснить снижением скорости удаления дефектов вследствие уменьшения пластичности материала. Как только эта скорость станет меньше скорости деформирования материала, так сразу же возникнут условия для накопления дефектов, т. е. аморфизацией вещества.

На первых этапах необычные фазовые превращения изучали главным образом оптическими методами, а также путем измерения плотности и снятия кривых нагревания. Во всех случаях после отжига с экзо-эффектом рыхлые модификации превращались в плотные, что свидетельствовало об отсутствии изменения химического состава при ударном воздействии. В табл. 6 приведены структуры и плотности (ρ) некоторых соединений редкоземельных металлов, испытывающих фазовый переход с уменьшением плотности под действием динамических давлений.

Помимо полиморфных превращений, в результате действия ударных волн удалось получить такие модификации, которые отличаются от исходных только размерами, а не симметрией элементарной ячейки [55]. Такие превращения были названы изоморфными по аналогии с физикой статических давлений, где на примере редкоземельных металлов и их соединений наблюдались заметные изменения параметров без изменения структурного типа [57]. Если в статических условиях подобные превращения были вызваны изменением степени окисления лантанидов, то с помощью динамического метода изоморфные переходы были получены для соединений самых разных металлов, в том числе и не имеющих разных степеней окисления. Кроме того, при ударно-волновом воздействии были получены также фазы с увеличенными параметрами элементарной ячейки, которые обусловлены ослаблением химических связей в результате динамического нагружения.

Если учесть, что по мере увеличения плотности изоморфное сжатие предшествует полиморфному превращению, то естественно, что изоморфное расширение параметров можно соотнести с только что рассмотрен-

ным переходом происходит под действием различного рода деформаций, в том числе и вызванных динамическим нагружением [123]. Существенно, что в чистом железе полиморфизм носит обратимый характер и лишь после введения углерода или других «жестких» добавок становится возможным фазовый переход под действием каких-либо деформирующих усилий. Оставляя в стороне возможное (незначительное) изменение

Свойства полиморфных модификаций

Таблица 6

Вещество	Исходная фаза		После ударного сжатия	
	структура	ρ , г/см ³	структура	ρ , г/см ³
SmF_3	типа LaF_3	6,93	типа YF_3	6,64
HoF_3	типа LaF_3	7,83	типа YF_3	7,64
Tm_2S_3	типа Ho_2S_3	6,27	новая фаза	6,06
Nd_2B_3	A-форма	7,42	C-форма	6,29

ными фазовыми переходами с уменьшением плотности. В табл. 5 приведены рентгенографические данные для изоморфно-разреженных материалов. Для анизотропных веществ даны усредненные значения разности параметров ячеек (Δa).

В заключение главы попытаемся ответить на вопрос, как происходят фазовые переходы при ударном сжатии. По-видимому, следует рассматривать раздельно два типа превращений — переходы, в которых возможен когерентный сдвиг всех атомов решетки на короткие расстояния (так называемые мартенситные переходы), и превращения, которые требуют предварительной ломки исходной структуры. Поскольку изменения длин связей при обычных масштабах изменений координационных чисел укладываются в пределы амплитуд колебаний, мартенситный переход легко можно объяснить колебательным механизмом, т. е. он должен проходить со скоростью звука. Для второго типа переходов необходимо наличие в качестве промежуточного состояния аморфизованной фазы. В этом состоянии атомы вероятно чрезвычайно подвижны, так как они не связаны со своими соседями и подобны свободным радикалам. Термодинамически такое состояние соответствует уничтожению потенциального барьера между двумя модификациями.

В результате аморфизации возникает возможность образования фазы пониженной плотности. Кроме того, в аморфном (стеклообразном) исходном материале должен легче происходить фазовый переход. Действительно, в ряде случаев было обнаружено фазовое превращение стекол при более низких давлениях, чем в соответствующих монокристаллах [86, 85, 84, 128]. Ниже показано, что реконструктивные фазовые переходы и активное промежуточное состояние в них играют важную роль и для протекания химических процессов.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Процессы синтеза и разложения химических соединений изучали с самого начала развития нового научного направления; более того, само название — химия ударного сжатия — предполагает сохранение обработанного ударными волнами образца для дальнейшего изучения.

Химические исследования велись в двух аспектах — с целью решения практических задач, получения конкретных веществ, и с целью развития самой методики, выяснения механизма и особенностей протекания химических реакций в условиях ударного сжатия.

Рассмотрим вначале второй вопрос, который по сути является фундаментом всей химической части динамического метода. Важнейшая задача — это выяснение временного интервала протекания реакции, т. е. установление возможности завершения реакции в условиях высокого давления за 10^{-6} — 10^{-5} с.

Пока нет прямых доказательств того, что образовавшиеся в условиях ударного сжатия и сохраненные для дальнейших экспериментов соединения были получены в зоне высокого давления; судить об этом можно лишь на основании косвенных признаков. Однако то, что уже сегодня известно о процессах, происходящих при ударном сжатии порошков, позволяет сделать заключение о нетривиальном характере протекания химических процессов в этих условиях.

Специфика химического взаимодействия при ударном сжатии состоит в том, что под действием ударной волны кристаллические зерна дробятся, в частицах генерируется множество структурных дефектов — вакансий, дислокаций, атомов с измененными степенями окисления; частицы компонентов смеси при перемещении за фронтом ударной волны внедряются друг в друга (из-за разности массовых скоростей компонентов), деформируются, спрессовываются в монолит. При установлении одинакового давления в смеси достаточно мелких частиц компоненты ударно-сжатого образца будут сжаты по-разному (из-за разницы механических свойств реагентов), а следовательно, и по-разному будут нагреты. Оценки показывают [129], что разница температур «горячих» и «холодных» точек в ударно-обожженной смеси достигает сотен градусов.

Если еще учесть, что пластические деформации, происходящие при прессовании порошков, также будут неодинаково нагревать разные компоненты смеси и даже отдельные участки зерен [130], то видно, что дополнительный эффект может составлять еще несколько сотен градусов [131]. Таким образом, суммарная разница температур соседних участков смеси может превысить 1000° и привести к расплавлению и даже испарению отдельных частиц. Это обстоятельство принципиально отличает нагрев реакционной смеси ударной волной от гомогенного нагрева той же композиции в обычных печах.

Наконец, быстрое перемещение фронта ударной волны способствует быстрому распространению зоны химической реакции. В случае сильно экзотермических реакций этот процесс может быть аналогичен высокоскоростному горению или даже детонации.

Особенности метода ударного сжатия позволили надеяться на получение необычных результатов. Сейчас уже можно подвести некоторые итоги проведенных исследований.

Первые ударные синтезы веществ из элементов выполнили японские ученые. Так, в 1963 г. авторы работы [132] сообщили о синтезе TiC (см. также [133]). Затем те же авторы получили WC [134] и Al₄C₃ [135]. В работе [136] синтезированы TiC, ZrC и SiC; все эти вещества представляют интерес для получения сверхтвердых материалов. Параллельно с решением практических задач изучались особенности и механизм протекания реакций. Так, авторы работы [133] высказали предположение о том, что ударная волна приводит к механохимическому активированию реагентов и спрессовывает смесь, в которой распределены «горячие» точки, являющиеся инициаторами химических реакций. Дальнейшее развитие химического процесса идет вследствие выделения тепла в активных центрах. В работе [136] отмечена зависимость термодинамических параметров в цилиндрической ампуле сохранения от месторасположения образца и показано, что в осевой части цилиндра реакции идут с максимальной интенсивностью.

Авторы работы [137] методом ударного сжатия синтезировали из элементов ряд силицидов — FeSi, FeSi₂, V₃Si. В работах [138, 139] получены интерметаллические соединения — Nb₃Sn и Al₃Nb, представляющие интерес для изучения сверхпроводимости. Авторы этих работ применили медные ампулы для улучшения (из-за высокой пластичности меди) обжатия материала; кроме того, они использовали вакуумирование ампулы сохранения перед динамическим экспериментом. Механизм образования интерметаллидов, по мнению этих авторов, состоит в ударном плавлении одного из компонентов, например, олова, и растворении в нем другого компонента.

Ударное сжатие смесей Nb—Ge, Nb—Sn и Nb—Pb описано в работе [140]. В [141, 142] сообщается о синтезах Nb₃Si и Ta₃Si. Авторы работы [143] провели ударное сжатие смесей 3Nb+Y (Y=Si, Ge, Sn, Pb, In) и обнаружили, что синтез прошел только в осевой части цилиндрической ампулы.

В нашей лаборатории элементарные синтезы проводили с целью изучения особенностей, главным образом временного режима, процесса ударного получения халькогенидов переходных металлов. При синтезе

халькогенидов хрома обнаружено [53] влияние тонкого ударного диспергирования порошков на эндотермические эффекты плавления и экзоэффекты химических реакций. В той же работе получены модификации монохалькогенидов хрома пониженной плотности с сохранением типа кристаллической структуры (см. выше, с. 592).

В работе [144] определена температура реагирующей смеси $\text{Sn} + \text{S}$ через 0,05—0,1 с после динамического нагружения, которая оказалась равной 1100° С. Остаточная температура в случае SnS , предварительно синтезированного обычным методом и затем ударно-обжатого в тех же условиях, составила всего 130° С. Учитывая, что остаточная температура в процессе записи (после 0,05—0,1 с) только уменьшалась, можно сделать вывод о завершении реакции к этому моменту времени. В этой же статье описан интересный случай влияния размера частиц на степень превращения и даже на направление реакции ударного синтеза. Эквимолярная смесь $\text{Sn} + \text{S}$ представляла собой порошки с размерами крупинок от 0,06 до 0,4 мм; все опыты проводили при одинаковой степени заполнения ампулы и всех остальных условиях. Оказалось, что в пределах 0,06—0,2 мм выход SnS увеличивался по мере уменьшения размера частиц. При увеличении диаметра гранул до 0,2—0,4 мм степень превращения серы возросла с 45 до 80%. Причина заключалась в изменении состава продукта: продуктом реакции оказался SnS_2 . Объяснение этого необычного факта можно дать с учетом термической нестабильности дисульфида олова при температуре выше 600° С. Поскольку по мере увеличения поверхностной энергии порошка возрастает тепловыделение (см. выше синтез халькогенидов хрома [53]), то имеется некоторый критический размер частиц, превышение которого обеспечивает устойчивость SnS_2 .

Изучено также взаимодействие халькогенов, напыленных в виде тонких пленок на поверхность пластин, при воздействии ударных волн, направленных перпендикулярно к плоскости пластин [145]. Химическое соединение образуется в результате совместной диффузии атомов олова и халькогенов. Увеличение длительности ударного импульса приводит к росту зоны диффузии: например, при импульсе 3,2 км/с толщина слоя сульфида олова равна 1 мкм, а при импульсе 7,8 км/с она увеличивается до 3 мкм. Существенно, что обработка ударными волнами способствует и обычной термодиффузии. Так, при нагревании образцов, обжатых импульсом 3,2 км/с в течение 50 ч зона диффузии составляет 9 мкм, тогда как для необжатых образцов зона диффузии при таком же прогреве равна только 4 мкм.

Особенности диффузии атомов в твердом теле при ударном нагружении исследовались в работе [146]. Авторы показали, что при импульсном нагружении металла скорость диффузии может быть даже выше, чем в его расплаве. Интересно также, что скорость диффузии была выше в плотной решетке $\gamma\text{-Fe}$ (ГЦК-типа), чем в менее плотной $\alpha\text{-Fe}$ (ОЦК-типа), что авторы объяснили резким увеличением количества точечных дефектов в случае ГЦК-решетки. В работе [147] ускорение движения атомов в ударно-обжатых материалах было объяснено снижением энергии активации процесса диффузии за счет уменьшения размера частиц и соответствующего понижения температуры их плавления.

Резкое увеличение скорости химического взаимодействия элементов может быть достигнуто при использовании метода детонационного синтеза [148, 149]. Отсутствие металлических ампул приводит к тесному контакту энергоносителя и обрабатываемого материала, в результате чего в этом методе реализуются очень высокие температуры и давления. Калориметрические и рентгеновские исследования показали, что за времена $\sim 10^{-5}$ с синтез халькогенидов цинка происходит количественно [149].

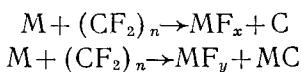
Во всех перечисленных выше работах были получены соединения в известных структурных формах. При ударном же синтезе полуторных халькогенидов редкоземельных металлов, например гольмия и эрбия, образовались соединения в новых кристаллических формах [78]. При

ударном синтезе монохалькогенидов неодима и самария [150] удалось получить ряд новых твердых растворов с промежуточной (между 2 и 3) степенью окисления металла.

В условиях ударного сжатия были осуществлены и реакции типа металл+оксидная форма соединения. Первая публикация на эту тему касалась реакции $\text{Cu} + \text{CuBr}_2 \rightarrow 2\text{CuBr}$ [55] с сокращенным параметром ячейки (см. табл. 3). Понижение степени окисления титана по реакции $\text{Ti} + \text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{TiO}$ было реализовано в работе [151], понижение степени окисления индия в InF_3 при его взаимодействии с металлическим In осуществлено в работе [152]. Подробно исследовано взаимодействие трифторидов редкоземельных металлов с различными лантанидами, в результате которого получены как чистые [153], так и смешанные [154] флюоритные фазы. Двухзарядное состояние лантанида в этих соединениях подтверждено оптическими и магнитными данными [155, 156]. Снизить степень окисления металла удалось также в оксидах меди [157] и хрома [158], причем в последнем случае для фиксации соединения Cr^{2+} была применена специальная система, в которой два реагента были пространственно разделены в ампуле и взрывному обжатию подвергался только один, в результате чего с помощью маxовской волны осуществлялось метание одного реагента на другой. В такой системе происходит очень быстрое охлаждение реакционной смеси, что способствует закаливанию метастабильного соединения. Недавно мы синтезировали монооксид неодима по реакции $\text{Nd} + \text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{NdO}$, причем смесь компонентов вначале многократно нагружалась ударными волнами, а затем прогревалась при 600° в течение 100 ч [159]; это соединение имеет структуру типа NaCl , однако параметр его ячейки оказался равным $5,096 \text{ \AA}$, т. е. больше, чем у NdO , полученного при статическом сжатии той же смеси [160], что позволяет предполагать образование в нашем случае соединения неодима со степенью окисления меньше 3.

Помимо процессов понижения степени окисления металла тем же или другим металлом в свободном состоянии, были изучены реакции восстановления оксидов другими элементами. Так, в работе [69] при ударном взаимодействии Ln_2O_3 с В был получен LnB_6 . Авторы работы [69] считают, что реакция идет после окончания ударного сжатия за счет остаточного тепла в ампуле сохранения. В работе [161] описано ударное восстановление SnO_2 с помощью углерода, кремния и алюминия, которое соотнесено с механохимической обработкой тех же смесей на шаровых мельницах. Отмечается важность величины поверхности контакта и локальной температуры («горячие» точки).

Недавно исследованы реакции ударного взаимодействия металлов с тефлоном [162], которые идут по одному из двух уравнений:



С помощью этих реакций получены флюоритные фазы для скандия и иттрия. При взаимодействии металлов с водой синтезирован ряд оксидов, гидроксидов и пероксидов металлов [163, 164]. Целью этих работ было выяснение вопроса о возможности завершения химической реакции за время ударного сжатия. В основе этих опытов лежали следующие рассуждения. Поскольку вода при высоких давлениях обладает свойствами кислоты, то ударное сжатие смеси металл+вода может привести к вытеснению водорода, если металл более электрохимически активен, чем вода (или оставить воду химически «инертной», если металл более пассивен). Существенно то, что реакция должна пройти только в зоне высокого давления, где вода обладает кислотными свойствами. Опыт полностью подтвердил эти предположения, однако остается открытым вопрос об остаточной температуре в такой суспензии, так как в случае большого перегрева может произойти простое пиролитическое разложение воды металлом.

Перейдем теперь к изложению результатов изучения реакций взаимодействия оксидов и соединений друг с другом. В 1963 г. [165] при удар-

ном сжатии эквимолярной смеси оксидов цинка и железа был получен феррит цинка (см. также [166]), а в 1966 г. [167] из смеси оксида цинка и кремнезема синтезирован ортосиликат цинка.

В 1967 г. при взаимодействии полуторных оксидов редкоземельных металлов с водой были синтезированы моно- и тригидраты лантанидов — LnOOH и Ln(OH)_3 [168]. В этой работе использовали ампулы пониженной прочности, которые сохранялись целыми в ходе опыта, если вся взятая вода присоединялась к оксиду, и разрывались, если вода была взята в избытке. Таким образом, уже по механическому поведению ампул можно было судить о стехиометрии химической реакции. Авторы работы [89] описали синтезы силикатов, двойных фторидов и гранатов. Затем в [169] был проведен синтез титаната бария при ударном сжатии смеси BaCO_3 и TiO_2 . В работе [170] приведены данные по ударному получению метасиликатов магния и кальция при сжатии смеси соответствующих оксидов и кремнезема.

В нашей лаборатории [171] при динамическом нагружении смесей фторидов с оксидами или халькогенидами редкоземельных металлов были получены окси- или халькогенофториды лантанидов. На примере оксифторида самария было показано, что при небольшом избытке фторида в исходной смеси образуется оксифторид тетрагональной формы, при избытке оксида получается ромбозадрическая модификация и лишь при сжатии смеси стехиометрического состава образуется кубическая фаза SmOF . В ходе ударного сжатия, например, в цилиндрической ампуле, в результате движения масс возможно локальное нарушение стехиометрии реакции вследствие разгонки компонентов смеси, т. е. становится возможным «полиморфное превращение» сложных соединений. Изучены взаимодействия $\text{PbO} + \text{TiO}_2$, $\text{PbO} + \text{ZrO}_2$ и $2\text{PbO} + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ в условиях ударного сжатия [172]. Цирконат-титанат свинца (ЦТС) — весьма важный пьезокерамический материал, но при обычном термическом синтезе нарушается его стехиометрия из-за неодинаковой летучести компонентов. При ударном же сжатии исходной смеси оксидов одновременно происходит синтез, прессование и формообразование образовавшегося соединения.

В работе [173] описано комплексообразование по уравнениям $2\text{KX} + \text{PtY}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{PtX}_2\text{Y}_2$, где X и Y — галогены разной природы. Эта реакция представляется нам перспективной с точки зрения получения комплексных соединений, во внутренней сфере которых существуют такие лиганды, которые не удается совместить при обычных методах синтеза. По реакции $\text{SmO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SmTiO}_3$ мы синтезировали соединение, в котором происходит определенная конкуренция состояний окисления Sm(II) и Ti(IV) [129]. Очевидно, что аналогичные соединения можно получить и по реакциям монооксида титана с полуторными оксидами лантанидов. Вполне вероятно, что тут можно реализовать своеобразную валентную изомерию. При взаимодействии полуторных оксидов лантанидов с TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 в работах [59, 174] получены соединения типа $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}_2$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MO}_2$ и изучена зависимость их структуры от состава. Недавно мы изучили реакцию ударного взаимодействия, протекающую по схеме $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Ln} + 3/2\text{I}_2 \rightarrow 3\text{LnOI}$, причем соединения Ce, Gd, Ho и Lu были получены и изучены впервые.

В заключение раздела остановимся на образовании в результате ударного сжатия твердых растворов замещения. Методический интерес представляет здесь та особенность большинства твердых растворов замещения, что их плотности меньше, чем у исходных смесей. Поэтому причиной образования стабильных растворов должен быть температурный фактор и наоборот — в случае действия давления должны происходить фазовые переходы или какие-либо другие структурные изменения в образующихся твердых растворах. Действительно, в результате синтеза твердых растворов $\text{KCl}-\text{KBg}$ в работе [80] было получено вещество повышенной плотности, причем отжиг продукта сопровождался понижением плотности при одновременном выделении тепла (эксо-эффект на термограмме) [80]. При ударном сжатии смеси $\text{RbCl}-\text{CsCl}$ образуются

твердые растворы со структурой типа NaCl , но плотность их снова оказалась выше стандартных значений [175]. Существенно, что состав твердого раствора не зависел от соотношения компонентов в исходной смеси: при ударном сжатии самых разнообразных композиций получали твердый раствор одного состава.

С помощью динамического нагружения смесей $\text{NH}_4\text{X}-\text{CsX}$ были впервые синтезированы соответствующие твердые растворы [176, 177]. Динамическим методом были получены также твердые растворы в системах $\text{NH}_4\text{X}-\text{KX}$ и $\text{NH}_4\text{Br}-\text{NH}_4\text{I}$, причем смешиваемость увеличивалась вместе с ростом атомного номера галогена [178]. При изменении интенсивности ударно-волнового воздействия происходило изменение составов образующихся твердых растворов, что характерно для химии бертоллидов. Наконец, при ударном воздействии на смесь $\text{KCl}-\text{CsCl}$ было обнаружено уменьшение температуры фазового превращения CsCl от 469 до 305°С при неизменной рентгеновской картине смеси. Детальное исследование показало, что образующийся в этой системе твердый раствор сохраняется при комнатной температуре в рентгеноаморфном состоянии [179].

Твердые растворы другого типа изучали в ряде работ. Так, в [180] исследовано насыщение железа углеродом при действии импульсных нагрузок и показано, что при 425 кбар углерод проникает на глубину до 0,05 мм за счет растворения в слое расплава на поверхности и последующей кристаллизации. В работе [181] наблюдали значительную (в 7 раз больше, чем при обычном термическом получении) смешиваемость вольфрама и железа. Авторы работы [76] получили непрерывный ряд твердых растворов состава от Nb_2O_5 до NbO_2 на основе структуры рутила. Образование таких твердых растворов происходило только при высоких интенсивностях ударных волн, когда образцы уже заведомо находились в расплавленном состоянии. В работе [182] при ударном сжатии получен твердый раствор галлия в меди с концентрацией, значительно превышающей «термическое» значение. Наконец, при ударном взаимодействии $\text{ZnS} + \text{Se}$ было обнаружено образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{ZnS}-\text{ZnSe}$, которые при содержании ZnS от 0 до 50% имеют структуру сфалерита, а выше — структуру вюрцита [183].

Завершая описание ударных синтезов, вернемся к вопросу о временном режиме химических реакций. Обычное возражение против возможности протекания реакции за столь короткое время состоит в относительно малой скорости диффузии в твердых телах, тем более в условиях высокого давления. Однако проведенные в нашей лаборатории эксперименты — измерение электропроводности порошков под давлением — показали, что проводимость ионных поликристаллов в этих условиях довольно велика, причем по мере роста давления она не падает, а увеличивается вплоть до достижения монолитного состояния и, кроме того, резко возрастает в момент фазового превращения химического соединения [184]. Последнее обстоятельство представляется нам чрезвычайно важным, поскольку в [195] было выдвинуто предположение, что химическая реакция может произойти за время действия высокого динамического давления, если хотя бы один из реагентов испытывает при данных термодинамических условиях реконструктивный фазовый переход. Представляет интерес прямая экспериментальная проверка этого предположения путем исследования фазовых превращений в реагирующих системах.

Помимо синтезов в условиях высоких динамических давлений, исследовались также процессы химического разложения веществ, причем эти работы были начаты раньше, чем опыты по синтезу. Так, в работе [14] было отмечено появление металлического натрия в результате ударного сжатия NaCl . Затем авторы работы [186] зафиксировали диспропорционирование при динамическом воздействии на оксиды железа и свинца.

Систематическое исследование возможности ударного разложения сложных кислородных соединений предпринято в работе [187]. Был установлен термодинамический критерий — критическое значение

энтальпии образования соединения, выше которого при определенном ударном воздействии происходит усовершенствование кристаллической структуры, а ниже — разложение вещества.

В работе [188] описано ударное разложение броматов и нитратов щелочных металлов. В первом случае наблюдается аналогия протекания ударного и радиационного разложения, тогда как для нитратов процесс носит более сложный характер. Образование дефектов вследствие действия взрыва на нитраты детально исследовано в нашей лаборатории, причем была обнаружена определенная аналогия в образовании ударных и радиационных дефектов [19, 189]. В [190] изучено методом ЭПР образование радикалов при ударно-волновом воздействии на ряд бинарных оксидов и сульфидов и сложных кислородных соединений; корреляции с радиационными (при γ - и n -облучении) дефектами не обнаружено. Аналогичное исследование выполнено в [191].

Авторы работы [192] исследовали химические свойства $K_2S_2O_8$, подвергнутого динамическому сжатию, и обнаружили, что сжатие приводит к образованию таких же парамагнитных центров, что и при радиационном воздействии.

Распад силлиманита на Al_2O_3 и SiO_2 наблюдали в работе [193]. Интересным результатом здесь является выделение стишовита в случае применения сильных ударных волн. Это дает основание предполагать, что распад соединения происходит в условиях действия высокого давления.

В работе [194] показано, что удовлетворительно описать ударные адиабаты CO и CH_4 можно только в случае, если предположить разложение этих молекул при высоких давлениях (более 200 кбар) на частицы алмаза и газообразные молекулы O_2 , CO_2 , H_2 , CH_n , C_2H_2 . Отметим, что в условиях статического сжатия твердого CO_2 также был обнаружен распад CO_2 на алмаз и O_2 при высоких давлениях [195]. Отсюда следует, что при динамическом сжатии углеводородов и карбонатов можно получить тонкодисперсный алмаз.

Наряду с обычным распадом соединений вследствие ударного воздействия, в работах [192, 196, 197] исследовано ударное деструктирование веществ, предварительно облученных жесткой радиацией. Так, в [192] порошок $K_2S_2O_8$ подвергали взрывному воздействию после его предварительной обработки γ -излучением (^{60}Co -источник). После ударного сжатия в исследуемом веществе сохранялись F -центры, хотя спектр поглощения заметно изменился по сравнению с просто облученным веществом. В [196] после облучения кристаллов галогенидов щелочных металлов, а также CaF_2 , SiO_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ обнаружено появление коллоидного внутрiriешеточного металла. Наиболее подробно исследовали моно- и поликристаллические образцы $NaCl$ [197], причем интенсивность облучения и динамического нагружения варьировали в достаточно широких пределах. Было установлено, что для монокристаллов характерно образование коллоидного металла, причем размеры коллоидных частиц изменяются симбатно изменению степени искажения образца; в поликристаллических образцах сохраняются F -центры. Последнее обстоятельство обусловлено, по-видимому, большей скоростью диффузии атомов и температурой ударного сжатия порошков по сравнению с монокристаллами, что приводит при разгрузке к распаду коллоидных частиц с образованием F -центров. Существенно, что концентрация свободного натрия в ударно-обжатых образцах $NaCl$ оказалась выше концентрации F -центров; это обусловлено, вероятно, дополнительной инжекцией электронов, которая происходит в ходе ударного нагружения из материала ампулы сохранения и из примесей в исследуемом образце. Следует еще отметить, что F -центры ударно-обжатых материалов нестабильны при комнатной температуре — обеспечение кристаллов под действием естественного света может происходить за несколько минут или даже секунд.

Первая стадия любого разложения сопровождается понижением степени окисления металла из-за диссоциации химических связей. Впервые увеличение магнитной восприимчивости сульфида цинка при ударном

сжатии вследствие перехода $Zn(II) \rightarrow Zn(I)$ наблюдали в работе [198]. В 1967 г. автором данного обзора с сотр. был изучен переход $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$ [199], а затем — переход $Eu(III) \rightarrow Eu(II)$ [200, 201]. Об изменении степени окисления других лантанидов при ударном сжатии говорилось выше.

Практическое применение метода ударного создания дефектов структуры, в частности, понижение степени окисления металлов, состоит в модификации катализаторов с помощью ударного воздействия. Так, в работе [199] изучено влияние динамического нагружения на каталитические свойства оксидов переходных металлов; ударная обработка привела к повышению каталитической активности ZnO , TiO_2 , $BaTiO_3$ на 2—3 порядка. Этот результат был подтвержден в работе [202]. Как было нами установлено, повышение каталитической активности TiO_2 и других соединений титана происходило за счет образования электронных дефектов в частности Ti^{3+} -центров. В [203] ударное нагружение использовали для активации пиритных катализаторов, применяемых в процессах сжигания углей. В работе [204] показано, что после ударно-волновой обработки CaF_2 , катализирующего реакции дегидратации и дегидрирования изопропилового спирта, снизилась температура начала реакции и увеличилась селективность действия катализатора. Эффект повышения селективности в результате динамического воздействия в настоящее время получен и на других катализаторах.

Наконец, укажем еще на один — аналитический аспект химии ударного сжатия. Поскольку обрабатываемое вещество заключено в прочную металлическую ампулу и, вообще говоря, не должно быть потеря вещества в ходе динамического эксперимента, нет необходимости в обычном химическом анализе. Аналитическую роль здесь выполняют физические методы определения фазового состава и возможных изменений структуры. Однако может происходить загрязнение обжимаемого вещества материалом стенок ампулы, что исследовано в работах [205, 206]. Оказалось, что при загрязнении вещества железом в цилиндрической ампуле основная часть примесей попадает в обжимаемое вещество из нижней пробки, в центре которой, как правило, образуется кратер вследствие действия отраженной ударной волны [206]. Общая концентрация примесей коррелирует с плотностью упаковки порошка перед экспериментом, параметрами вошедшей в вещество ударной волны и наличием или отсутствием фазовых превращений, протекающих с изменением объема и сжимаемости тела [207].

Таким образом, спектральный анализ ударно-обжатого вещества может служить индикатором происшедших в результате динамического нагружения физико-химических превращений (в том числе обратимых, не обнаруживаемых в сохраненном образце).

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новый метод активного воздействия на состав и структуру вещества — ударное сжатие — сразу же нашел широкое практическое применение. Фундаментальные исследования и технические приложения развивались параллельно. Ниже мы кратко рассмотрим практические аспекты.

Начнем с физических и механических проявлений изменений реальной структуры. В результате дробления кристаллических зерен и увеличения плотности дислокаций под действием динамического нагружения повышается твердость материала, о чем уже говорилось в начале обзора. Практическое значение имеет, конечно, увеличение твердости и, следовательно, прочности металлов. Первый обзор, посвященный металлургическому эффекту ударных волн, принадлежит Апплетону [208]. В дальнейшем этой теме были посвящены монографии [209—211].

Технические вопросы динамического упрочнения металлов очень разнообразны, и даже простой перечень полученных результатов занял бы слишком много места. Следует отметить новые данные о различиях механизмов термического и ударного упрочнения металлов, что может от-

крыть новые перспективы в этой отрасли материаловедения (см. также [212]).

Второе большое поле приложения ударно-волновой техники — прессование порошков. Преимущества динамического метода по сравнению со статическим прессованием заключаются в более легком достижении высоких давлений и отсутствии ограничений на габариты обрабатываемых изделий. Применению динамических давлений для прессования порошков было посвящено несколько международных конференций (см. [213—215]), они рассматривались и на всесоюзных симпозиумах по импульсным давлениям (см. [216—221]). Кроме того, ударное прессование описано в упомянутых выше обзорах [208, 209], в оригинальных статьях зарубежных [48, 49] и советских [222—224] авторов.

Вместе с тем, динамическое прессование имеет пока и серьезные ограничения, обусловленные самой спецификой ударного нагружения. Мы имеем в виду явление «перепрессовки», приводящее к насыщению образца трещинами и порами или даже к его распаду на более мелкие куски. Это явление вызвано тем, что в результате динамического воздействия на кристалл увеличивается плотность дислокаций в нем, и при определенных условиях эксперимента концентрация дефектов может превысить критическое для данного вещества значение, после чего кристаллическое зерно будет распадаться на более мелкие частицы. Для того, чтобы предотвратить распад, либо нагревают образец перед динамическим воздействием с целью увеличения его пластичности, либо обеспечивают максимальное пластическое деформирование материала.

Наиболее важное практическое применение полиморфных превращений под действием динамических давлений — это ударный синтез алмаза и боразона. Главная задача заключается здесь в быстром отводе тепла в процессе (или после) разгрузки, так как при $T \geq 1000^\circ\text{C}$ алмаз и борazon отжигаются в графитную модификацию. Решить эту задачу очень трудно, в результате чего возникает следующая парадоксальная ситуация: в ударной волне превращения типа графит \rightarrow алмаз происходит нацело, а в разгруженной системе концентрация алмаза составляет всего несколько процентов. Многочисленные методики и патенты посвящены разработке различных способов решения указанной задачи.

Применение синтетических методов на практике связано, главным образом, с импульсной сваркой металлов, в ходе которой образуются (в области соединительного шва) интерметаллические соединения, в том числе и такие, которые не получаются при традиционных методах синтеза. Импульсная сварка металлов нашла применение в различных отраслях промышленности для многотоннажного производства биметаллических пластин, покрытия труб и плоских поверхностей машин и механизмов [210, 225]. В настоящее время в нашей стране производство сварных и упрочненных конструкций достигло мощности 100 тыс. тонн в год и имеет тенденцию к увеличению.

Практическое применение методы ударного синтеза и модифицирования материалов с помощью динамического воздействия нашли и в новой отрасли науки и техники — в синтезе сверхпроводников. Помимо цитировавшихся выше работ [138—143], следует указать на новейшие исследования [226—231]. Динамические эксперименты позволяют включить в эту бурно развивающуюся область такие методические особенности как высокоскоростная деформация, резкая температурная закалка, мгновенный подъем и сброс давлений. В ряде случаев эти приемы могут быть использованы в технологии.

Кроме прямых применений техники динамических давлений, она используется и для предварительной обработки материалов в обычной технологии — для активации порошков для спекания, прессования, каталитических процессов и т. п.

Таким образом, мы обозначили самые общие границы приложений химии ударного сжатия. Что касается перспективы использования этого метода, то своеобразие температурной картины ударного сжатия, деформация, электрические явления, огромные градиенты давлений созда-

ют уникальный комплекс физических воздействий на вещество. Вариация энергоносителей, длительности импульса, плотности и температуры окружающей среды, совместное или последовательное действие различных факторов может существенно раздвинуть горизонты применений ударно-волновой техники в химии. В самом начале развития ударной химии ее перспективы казались безграничными; однако и сейчас, по нашему мнению, пик развития этой области знания еще не пройден.

Отметим некоторые проблемы, не нашедшие пока практического решения. Это прежде всего синтез фаз высокого давления. До настоящего времени не удалось получить химическим путем такие фазы; причина заключается в том, что реакции взаимодействия твердых тел происходят за времена $\geqslant 10^{-6}$ с, т. е. когда высокое давление часто уже перестает действовать. Лимитирующей стадией являются, конечно, процессы диффузии. Однако если принять специальные меры и раздробить компоненты смеси до частиц размером 0,1—1 мкм, то время диффузии сократится на 1—2 порядка и реакция успеет произойти в зоне высокого давления. Варьируя размеры частиц отдельных компонентов, можно в принципе целенаправленно «включать» в химический процесс различные части реакционной системы. Этой же цели может служить и последовательное использование различных импульсных воздействий — самоподдерживающийся высокотемпературный синтез, электроразряд, ударные волны, радиация. Дополнительные возможности открываются перед неорганическим синтезом фаз высокого давления при условии технической реализации сверхбыстрой закалки (детонационный синтез «в разлет») или мгновенного наложения статического давления после ударного сжатия (например, в герметических ампулах с водой или другим газовыделяющим веществом).

Весьма перспективной представляется проблема получения комплексных и металлогорганических соединений, минуя жидкую фазу. К настоящему времени многие вещества (с ковалентными связями) не могут быть прямо вовлечены в химический процесс, так как они не растворяются без разложения в известных растворителях и не могут быть конгруэнтно расплавлены (например, NaH , PtCl_2 , CaC_2 , CrO_3 и т. п.). Химическое взаимодействие в условиях ударно-волнового нагружения в прочных контейнерах позволит непосредственно внедрить в исходную матрицу дополнительные атомы или молекулы и получить новые соединения включения (например, силикаты с внедренными в их пустоты нейтральными атомами металлов) или комплексные соединения с необычными сочетаниями лигантов (например, PtF_2Br_2 , LnF_2I , $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_2\text{Cl}_2$ и т. п.). Представляет интерес и проблема полимеризации неорганических газов, которая, как сейчас представляется, может быть решена на основе твердых растворов или соединений включения.

Таковы ближайшие перспективы ударной неорганической химии; однако по мере развития этой науки могут появиться новые, еще более интересные задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курант Г., Фридрихс К. Сверхзвуковое течение и ударные волны. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
2. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных явлений. М.: Наука, 1966.
3. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П., Челышев В. П., Шехтер Б. И. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.
4. Michel-Levy A., Wyart J. Compt. rend., 1938, v. 206, p. 24.
5. Michel-Levy A., Wyart J. Ibid., 1939, v. 208, p. 1030, 1594.
6. Michel-Levy A. Disc. Faraday Soc., 1949, p. 325.
7. Carl L. Metal Progress, 1944, v. 46, p. 102.
8. Carrington W., Gayler M. Proc. Roy. Soc., 1948, v. A194, p. 323.
9. Walsh J. Bull. Amer. Phys. Soc., 1954, v. 29, p. 28.
10. Katz S. Phys. Rev., 1955, v. 98, p. 256.
11. La Rocca E. Ibid., 1955, v. 100, p. 1800.
12. Bancroft D., Peterson E., Minshall S. J. Appl. Phys., 1956, v. 27, p. 281.
13. Рябинин Ю. Н. Докл. АН СССР, 1956, т. 109, с. 289.
14. Рябинин Ю. Н. Журн. техн. физики, 1956, т. 26, с. 2661.

15. La Rocca E., Pearson J. Rev. Sci. Instrum., 1958, v. 29, p. 848.
16. De Carli P., Jamieson J. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1675.
17. De Carli P., Jamieson J. Science, 1961, v. 133, p. 1821.
18. Лейпунский О. И. Успехи химии, 1939, т. 8, с. 1519.
19. Бацанов С. С. Инж.-физ. журн., 1967, т. 12, с. 104.
20. Duvall G., Graham R. Rev. Modern Phys., 1977, v. 49, p. 523.
21. Davison L., Graham R. Physics Reports, 1979, v. 55, p. 255.
22. Klein M., Rough F., Simons C. J. Amer. Ceram. Soc., 1963, v. 46, p. 356.
23. Gager W., Klein M., Jones W. Appl. Phys. Letters, 1964, v. 5, p. 131.
24. Klein M. Phil. Mag., 1965, v. 12, p. 735.
25. Klein M., Edington J. Ibid., v. 14, p. 21.
26. Klein M., Gager W. J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 4112.
27. Klein M., Rudman P. Phil. Mag., 1966, v. 14, p. 1199.
28. Бацанов С. С., Ждан П. А., Коломийчук В. Н. Физика горения и взрыва, 1968, т. 4, с. 274.
29. Бацанов С. С., Малышев Е. М., Кобец Л. И., Иванов В. А. Там же, 1969, т. 5, с. 444.
30. Бацанов С. С., Ждан П. А., Коломийчук В. Н., Лапшин А. И., Нигматуллина В. М. Физ.-хим. обработка материалов, 1971, № 4, с. 139.
31. Ярославцев В. А., Ждан П. А., Коломийчук В. Н., Бацанов С. С. Там же, 1974, № 2, с. 101.
32. Linde R., De Carli P. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 319.
33. Альтишлер Л. В., Бражник М. И., Герман В. И., Миркин Л. И. Физика тв. тела, 1967, т. 9, с. 3063.
34. Chao E. Science, 1967, v. 156, p. 192.
35. Stöffler D. Fortschr. Miner., 1974, B. 5, S. 256.
36. Johnson O., Mitchell A., Keeler R., Evans L. Phys. Rev. Letters, 1970, v. 25, p. 1099.
37. Johnson Q., Mitchell A., Evans L. Nature, 1971, v. 231, p. 310.
38. Johnson Q., Mitchell A., Evans L. Rev. Sci. Instrum., 1971, v. 42, p. 999.
39. Johnson Q., Mitchell A., Evans L. Appl. Phys. Letters, 1972, v. 21, p. 29.
40. Johnson Q., Mitchell A. Phys. Rev. Letters, 1972, v. 29, p. 1369.
41. Johnson Q., Mitchell A., Evans L. Acta Cryst., 1972, v. A28, Suppl., p. 244.
42. Mitchell A., Johnson Q., Evans L. Rev. Sci. Instrum., 1973, v. 44, p. 597.
43. Егоров А. А., Ниточкина Э. В., Орекин Ю. К. Докл. I Всес. симпоз. по импульсным давлениям. М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1974, т. 1, с. 82.
44. Müller F., Schulte E. Z. Naturforsch., 1978, B. 33a, S. 918.
45. Johnson Q., Mitchell A. High Pressure Sci. Technol., 1980, v. 2, p. 977.
46. Бацанов С. С. В кн.: Физические методы исследования неорганических материалов. М.: Наука, 1981, с. 71.
47. Мороз Э. М., Свинина С. В., Бацанов С. С. Журн. структ. хим., 1972, т. 13, с. 337.
48. Bergmann O., Barrington J. J. Amer. Ceram. Soc., 1966, v. 49, p. 502.
49. Heckel R., Youngblood J. Ibid., 1968, v. 51, p. 398.
50. Кормер С. Б. Успехи физ. наук, 1968, т. 94, с. 641.
51. Миркин Л. И. Физ.-хим. обработка материалов, 1967, № 1, с. 105.
52. Миркин Л. И., Уманский Я. С. Научн. докл. высшей школы, 1959, № 1, с. 179.
53. Бацанов С. С., Золотова Е. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 180, с. 93.
54. Liu L.-G. J. Phys. Chem. Solids, 1980, v. 41, p. 331.
55. Бацанов С. С., Мороз Э. М. Физ.-хим. обработка материалов, 1972, № 6, с. 127.
56. Бацанов С. С., Лазарева Е. В., Копанева Л. И. Журн. неорган. химии, 1978, т. 22, с. 262.
57. Верещагин Л. Ф., Кабалкина С. С. Рентгеноструктурные исследования при высоких давлениях. М.: Наука, 1979.
58. Герман В. Н., Орлова Н. Н., Павловский М. Н., Тарасова Л. А., Трунин Р. Ф. Изв. АН СССР, Физика Земли, 1975, № 8, с. 12.
59. Колесников А. В., Щербакова Л. Г., Бреусов О. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 142.
60. Бацанов С. С. Хим. физика, 1983, т. 2, с. 669.
61. Дремин А. Н., Першин С. В. Физика горения и взрыва, 1968, т. 4, с. 112.
62. McQueen R., Marsh S. Comportement des milieux denses sous hautes pressions dynamiques. Paris — New York: Dunod-Gordon and Breach, 1968, p. 207.
63. Coleburn N. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 71.
64. Morris D. J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 2059.
65. Семин В. П., Долгушин Г. Г., Коробов В. К., Бацанов С. С. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1980, т. 16, с. 1646.
66. Бланк В. Д., Коняев Ю. С., Осипова В. Т., Эстрин Э. И. Физика тв. тела, 1981, т. 23, с. 1890.
67. Hoekstra H., Gingerich K. Science, 1964, v. 146, p. 1163.
68. Ручкин Е. Д., Соколова М. Н., Бацанов С. С. Журн. структ. химии, 1967, т. 7, с. 465.
69. Агадуров Г. А., Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Дробышев В. Н. Журн. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 2887.
70. Герман В. Н., Подурец А. М., Тарасова Л. А. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1982, т. 18, с. 1736.
71. Дерибас А. А., Ручкин Е. Д., Филаткина В. С., Хрипин Л. А. Физика горения и взрыва, 1966, т. 2, № 4, с. 143.

72. Ruchkin E. D., Ovsjannikova I. A., Batsanov S. S. Comportement des milieux densés sous hautes pressions dynamiques. Paris — New York: Dunod-Gordon and Breach, 1968, p. 361.
73. Бацанов С. С., Киселев Ю. М., Копанева Л. И. Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 2827.
74. Бацанов С. С., Киселев Ю. М., Копанева Л. И. Там же, 1980, т. 25, с. 1987.
75. Keating K., Drickamer H. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 140.
76. Ададуров Г. А., Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Дробышев В. Н., Лазарев А. И., Першин С. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 864.
77. Дробышев В. Н. Докл. И Всесоюзн. симп. по импульсным давлениям. М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1974, т. 2, с. 38.
78. Бацанов С. С., Ручкин Е. Д., Травкина Л. Н., Копанева Л. И., Соколов В. В., Ка-марзин А. А. Журн. структ. химии, 1975, т. 16, с. 698.
79. Eatough N., Webb A., Hall H. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 2069.
80. Бацанов С. С. Изв. СО АН СССР, 1967, т. 14, с. 22.
81. Бацанов С. С., Лазарева Е. В., Копанева Л. И. Журн. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 1754.
82. Majumdar A., Roy R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 1961.
83. Brar N., Schloessin H. High Temp.-High. Pres., 1981, v. 13, p. 313.
84. Jackson I., Ahrens T. Phys. Earth Planet. Inter., 1979, v. 20, p. 60.
85. Liu L.-G., Bassett W., Sharry J. J. Geophys. Res., 1978, v. B83, p. 2301.
86. Kleeman J., Ahrens T. J. Geophys. Res., 1973, v. 78, p. 5954.
87. DeCarli P., Milton D. Science, 1965, v. 147, p. 144.
88. Дерибас А. А., Добрецов Н. Л., Кудинов В. М., Зюзин Н. И. Докл. АН СССР, т. 168, с. 665.
89. Дремин А. Н., Бреусов О. Н. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 898.
90. Дремин А. Н., Бреусов О. Н. Природа, 1971, № 12, с. 10.
91. Дремин А. Н., Бреусов О. Н. Вестник АН СССР, 1971, № 9, с. 55.
92. McQueen R., Fritz J., Marsh P. J. Geophys. Res., 1963, v. 68, p. 2319.
93. Chao E., Shoemaker E., Madsen B. Science, 1960, v. 132, p. 220.
94. Cohen A., Bunch T., Reid A. Ibid., 1961, v. 134, p. 1624.
95. Stöffler D. J. Geophys. Res., 1971, v. 76, p. 5474.
96. Бацанов С. С., Розловская В. К. В сб.: Кинетика и механизм кристаллизации. Минск: Наука и техника, 1973, с. 49.
97. McQueen R., Jamieson J., Marsh S. Science, 1967, v. 155, p. 1401.
98. Linde R., De Carli P. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 319.
99. Герман В. Н., Подурец А. М., Родников А. И., Тарасова Л. А., Трунин Р. Ф. Физика тв. тела, 1981, т. 23, с. 2856.
100. Leiserowitz L., Schmidt G., Shamgar A. J. Phys. Chem. Solids, 1966, v. 27, p. 1453.
101. Бацанов С. С., Ручкин Е. Д. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1967, № 2, с. 144.
102. Бацанов С. С., Мороз Э. М., Дербенева С. С., Дулепов Е. В., Лапшин А. И., Алиев В. И. Журн. структ. химии, 1969, т. 10, с. 843.
103. Овсянникова И. А., Бацанов С. С. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1967, т. 31, с. 922.
104. Овсянникова И. А., Бацанов С. С. В сб.: Рентгеновские спектры и электронная структура вещества. Киев: Изд. АН УССР, 1969, т. 2, с. 255.
105. Овсянникова И. А., Мороз Э. М., Платков А. И. Инж.-физ. журн., 1972, т. 22, с. 735.
106. Trueb L. J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 5029.
107. Gust W. Phys. Rev., 1980, v. B22, p. 4744.
108. Бацанов С. С., Блохина Г. Е., Дерибас А. А. Журн. структ. химии, 1965, т. 6, с. 227.
109. Akashi T., Sawaoka A., Saito S., Araki M. Japan. J. Appl. Phys., 1976, v. 15, p. 891.
110. Sokolowski M. J. Cryst. Growth, 1979, v. 46, p. 136.
111. Федосеев Д. В., Варшавская И. Г., Лаврентьев А. В., Дерягин Б. В., Буховец В. Л., Матвеев В. В., Рузинов В. Л., Карпухина Т. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, с. 918.
112. Бацанов С. С. Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 2723.
113. Курдюмов А. В., Пильянцевич А. Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наук. Думка, 1979.
114. Duvall G., Graham R. Rev. Modern Phys., 1977, v. 49, p. 523.
115. Noda T., Inagaki M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 1534.
116. Ададуров Г. А., Алиев З. Г., Атовян Л. О., Бавина Т. В., Бородько Ю. Г., Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Мураневич А. Х., Першин С. В. Докл. АН СССР, 1967, т. 172, с. 1066.
117. De Carli P. Bull. Amer. Phys. Soc., 1967, v. 12, p. 1127.
118. Бацанов С. С., Бацанова Л. Р., Доронин Г. С., Кутателадзе С. С., Мороз Э. М., Эренбург Р. С. Журн. структ. химии, 1968, т. 9, с. 1024.
119. Бацанов С. С., Мороз Э. М., Кузютин В. П. Там же, 1970, т. 11, с. 156.
120. Meyer K. Physikalische-chemische Kristallographie. Leipzig: Deutsch. Verl. fur Grundstoffindustrie, 1968.
121. Lewis D., Northwood D., Reeve R. J. Appl. Cryst., 1969, v. 2, p. 156.
122. Herac R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 3793.
123. Пашков П. О., Гелунова З. М. Действие ударных волн на закаленные стали. Волгоград: Нижневолжское изд-во, 1969.
124. Бергер А. С., Менжерес Л. Т., Коцупало Н. М., Самсонова Т. И., Татаринцева М. И., Порошина И. А., Болдырев В. В. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1981, № 2, с. 67.
125. Shock Metamorphism of Natural Materials/Ed. by French B., Short N. Baltimore: Mono Books, 1968.

126. Пашков П. О., Полякова И. И. В сб.: Металловедение и прочность материалов. Волгоград: Изд. ВПИ, 1968, т. 1, с. 199.
127. Бацанов С. С. Докл. I Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1974, т. 2, с. 4.
128. Lyzenga G., Ahrens T., Mitchell A. J. Geophys. Res., 1983, v. B88, p. 2431.
129. Бацанов С. С. В сб.: Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черноголовка: Изд. ОИХФ АН СССР, 1978, с. 126.
130. Grady D. J. Geophys. Res., 1980, v. B85, p. 913.
131. Grady D., Assay J. J. Appl. Phys., 1982, v. 53, p. 7350.
132. Horiguchi Y., Nomura Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, p. 486.
133. Horiguchi Y., Nomura Y. J. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 71, p. 1419.
134. Horiguchi Y., Nomura Y. Chem. and Ind., 1965, p. 1965.
135. Horiguchi Y., Nomura Y. J. Less-Common Metals, 1966, v. 11, p. 378.
136. Suzuki H., Yoshida H., Kimura Y. J. Ceram. Assoc. Japan, 1969, v. 77, p. 278.
137. Абадуров Г. А., Дремин А. Н., Шехтман В. Ш. Изв. АН СССР. Металлы, 1968, № 6, с. 135.
138. Otto G., Reece O., Roy U. Appl. Phys. Letters, 1971, v. 18, p. 418.
139. Otto G., Roy U., Reece O. J. Less-Common Metals, 1973, v. 32, p. 355.
140. Барский И. М., Диковский В. Я., Матыцин А. И. Физика горения и взрыва, 1972, т. 8, с. 578.
141. Пан В. М., Алексеевский В. П., Попов А. Г., Белецкий Ю. И., Юенко Л. М., Ярош В. В. Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 494.
142. Пан В. М., Попов А. Г., Алексеевский В. П., Ярош В. В. В кн.: Физико-химический анализ сверхпроводящих сплавов. М.: Наука, 1979, с. 147.
143. Савицкий Е. М., Барон В. В., Домолего И. Е., Карыбыбаев А. Р. Там же, с. 144.
144. Бацанов С. С., Шестакова Н. А., Ступников В. П., Литвак Г. С., Нигматуллина Б. М. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 330.
145. Бацанов С. С., Овсянникова И. А., Шестакова Н. А. Физ.-хим. обработки материалов, 1974, № 1, с. 166.
146. Лариков Л. Н., Фальченко В. М., Мазанко В. Ф., Гуревич С. М., Харченко Г. К., Игнатенко А. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 1073.
147. Машаров Н. Ф., Бацанов С. С. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 443.
148. Абадуров Г. А., Гольданский В. И. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1810.
149. Бацанов С. С., Копанева Л. Н., Лазарева Е. В., Махов М. Н., Пепекин В. И. Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 2135.
150. Бацанов С. С., Бокарев В. П., Дорогова Г. В. Там же, 1985, т. 30, с. 246.
151. Ручкин Е. Д., Стреляев А. Е., Литвинова В. А., Лазарева Е. В., Бацанов С. С. Там же, 1973, т. 18, с. 2866.
152. Бацанов С. С., Травкина Л. Н., Ипполитов Е. Г. Там же, 1975, т. 20, с. 3381.
153. Бацанов С. С., Егоров В. А., Хвостов Ю. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 860.
154. Егоров В. А., Темницкий И. Н., Мартынов А. И., Бацанов С. С. Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 3373.
155. Бацанов С. С., Дорогова Г. В., Эллерт О. Г., Суховерхов В. Ф., Новоторцев В. М. Там же, 1981, т. 26, с. 859.
156. Бацанов С. С., Дорогова Г. В., Кондратьев А. В., Копанева Л. И., Фомин С. Л. Там же, 1983, т. 28, с. 1854.
157. Бацанов С. С., Бокарев В. П., Лазарева Е. В., Копанева Л. И., Тлеулиева К. А., Мартынов А. И. Там же, 1977, т. 22, с. 888.
158. Мартынов А. И., Лазарева Е. В., Копанева Л. И., Бацанов С. С. В сб.: Тезисы докл. III Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1979, с. 109.
159. Бацанов С. С., Дорогова Г. В., Копанева Л. И., Темницкий И. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 11, с. 2656.
160. Leger J., Yacoubi N., Loriers J. J. Solid State Chem., 1981, v. 36, p. 261.
161. Аввакумов Е. Г., Дьяков В. Е., Матыцин А. И., Ставер А. М. Физика горения и взрыва, 1975, т. 11, с. 992.
162. Бацанов С. С., Копанева Л. И., Лазарева Е. В. Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, с. 1063.
163. Бацанов С. С., Лазарева Е. В., Копанева Л. И. Химия высоких энергий, 1982, т. 16, с. 184.
164. Бацанов С. С., Лазарева Е. В., Копанева Л. И. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 905.
165. Kimura Y. J. Appl. Phys. Japan, 1963, v. 2, p. 312.
166. Абадуров Г. А., Новиков Г. В., Ованесян Н. Н., Трухтанов В. А., Шехтман В. Ш. Физика тв. тела, 1969, т. 11, с. 1988.
167. Horiguchi Y. J. Ameg. Ceram. Soc., 1966, v. 49, p. 519.
168. Бацанов С. С., Дерибас А. А., Кустова Г. Н. Журн. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 2283.
169. Дерибас А. А., Ставер А. М. Физика горения и взрыва, 1970, т. 6, с. 122.
170. Рогачева А. И., Ананьев А. В., Бреусов О. Н., Дробышев В. Н., Першин С. В. Докл. I Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1974, т. 2, с. 69.
171. Ручкин Е. Д., Травкина Л. Н., Бацанов С. С. Там же, с. 74.
172. Мартынов А. И., Темницкий И. Н., Артемова А. А., Копанева Л. И., Бацанов С. С. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1975, т. 11, с. 730.
173. Бацанов С. С. В кн.: Препартивные методы химии твердого тела. М.: Мир, 1976, с. 157.

174. Колесников А. В., Щербакова Л. Г., Бреусов О. Н. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 113.
175. Бацанов С. С., Доронин Г. С., Мороз Э. М., Овсянникова И. А. Физика горения и взрыва, 1969, т. 5, с. 283.
176. Мороз Э. М., Кетчик С. В., Бацанов С. С. Журн. структ. химии, 1972, т. 17, с. 1775.
177. Бацанов С. С., Мороз Э. М., Ручкин Е. Д., Лазарева Е. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2323.
178. Бацанов С. С., Копанева Л. И., Лазарева Е. В. Докл. I Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1974, т. 2, с. 78.
179. Бацанов С. С., Бокарев В. П., Мороз И. Х. Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 2911.
180. Грязнов И. М., Козорезов К. И., Миркин Л. И., Скугрова Н. Ф. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 70.
181. Козорезов К. И., Миркин Л. И., Скугрова Н. Ф. Там же, 1973, т. 210, с. 1067.
182. Алексеевский В. П., Герцикен Д. С., Печентковская Л. Е., Тышкевич В. М., Фальченко В. М. Журн. техн. физики, 1979, т. 49, с. 893.
183. Бацанов С. С., Копанева Л. И., Лазарева Е. В. Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 1068.
184. Паршуков А. В., Петров В. С., Бацанов С. С. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1985, т. 21, № 11, с. 1981.
185. Бацанов С. С. Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 1903.
186. Nicholls R., Parkinson W., Watson M. Bull. Amer. Phys. Soc., 1958, v. 11, p. 99.
187. Бацанов С. С., Дерибас А. А., Кутолин С. А. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1966, т. 2, с. 87.
188. Болдырев В. В., Зарко Э. Е., Дерибас А. А. Химия высоких энергий, 1967, т. 1, с. 177.
189. Batsanov S. S., Derbenjova S. S., Doronin G. S., Dulepov E. V. Comportement des milieux denses sous hautes pressions dynamiques. Paris — New York: Dunod-Gordon and Breach, 1968, p. 381.
190. Symons M. J. Chem. Soc., A, 1971, p. 1648.
191. Nelson R., Hartley D. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 1596.
192. Лапшин А. И., Бородаевский В. Е., Бацанов С. С. Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 154.
193. Schneider H., Hornemann U. J. Mater. Sci., 1981, v. 16, p. 45.
194. Nellis W., Ree F., van Thiel M., Mitchell A. J. Chem. Phys. 1981, v. 75, p. 3055.
195. Liu L.-G. Earth Planet. Sci. Letters, 1984, v. 71, p. 104.
196. Лапшин А. И., Лысаков В. С., Бацанов С. С. В сб.: Материалы XIX совещ. по люминесценции, ч. 1. Рига, 1970, с. 117.
197. Лапшин А. И., Сазонов Л. А., Бацанов С. С. Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 346.
198. Nomura Y., Tobisawa S. Appl. Phys. Letters, 1965, v. 7, p. 126.
199. Бацанов С. С., Боресков Г. К., Гридачова Г. В., Кейлер Н. П., Кефели Л. М., Куликов В. М., Мали В. И., Сазонова И. С. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 1348.
200. Лапшин А. И., Бацанов С. С. Журн. прикл. спектр., 1968, т. 8, с. 1033.
201. Бацанов С. С., Лапшин А. И., Овсянникова И. А. Журн. структ. химии, 1969, т. 10, с. 268.
202. Golden J., William F., Morosin B., Venturini E. L., Graham R. A. In: Shock Waves in Condensed Matter/Fd. by Nellis W., Seaman L., Graham R. New York: Amer. Inst. Physics, 1982, p. 72.
203. Graham R., Morosin B., Richards P., Stohl F., Granoff B. In: Chemistry and Physics of Coal Utilization — 1980/Ed. by Cooper B., Petrakis L. New York: Con. Appl. Physics, 1981, p. 464.
204. Batsanov S. S., Bokarev V. P., Kostenchuk, Mardashev Yu. S., Temnitskii I. N. React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 20, p. 43.
205. Бацанов С. С., Дербенева С. С., Дерибас А. А., Дулепов Е. В., Костырева И. В., Кутолин С. А., Нигматуллина В. М., Юделевич И. Г. Физика горения и взрыва, 1966, т. 2, с. 110.
206. Бацанов С. С., Нигматуллина В. М., Юделевич И. Г. Там же, 1968, т. 4, с. 422.
207. Пятак В. М., Бацанов С. С. Докл. I Всесоюз. симп. по импульсным давлениям. М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1974, т. 2, с. 101.
208. Appleton A. Appl. Mater. Research, 1965, v. 4, p. 195.
209. Райнхарт Дж., Пирсон Дж. Взрывная обработка материалов. М.: Мир, 1966.
210. Дерибас А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск: Наука, 1972.
211. Эпштейн Г. Н. Строение металлов, деформированных взрывом. М.: Металлургия, 1980.
212. Бекренев А. Н., Наумов Л. А. Металлофизика, 1981, т. 3, с. 75.
213. Proc. VI Int. Conf. on High Energy Rate Fabrication. Essen, 1977.
214. Explosive Welding, Forming, Plugging, and Compaction/Ed. by Bermann I., Schroeffer J. New York: Amer. Soc. Mec. Eng., 1980.
215. Труды II Совещ. по обработке материалов взрывом. Новосибирск, 1981.
216. Атрощенко Э. С., Липоватый Б. Н., Иванов В. С., Спиридонов Э. Г. Докл. I Всесоюз. симпоз. по импульсным давлениям. М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1974, т. 2, с. 93.
217. Пашков П. О., Писарев С. П., Рогозин В. Д., Трудов А. Ф. В сб.: Физика импульсных давлений (II Симпоз. по импульсным давлениям). М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1979, с. 175.

218. Бацанов С. С., Дорогова Г. В., Ермолин В. И., Заворуева Р. С., Иванов В. П., Копанева Л. И., Мартынов А. И., Сергеев В. В., Шелюбский В. И., Шмаков А. С. Там же, с. 180.
219. Атрощенко Э. С., Липоватый Б. Н. Там же, с. 191.
220. Трудов А. Ф., Писарев С. П. Тезисы докл. III Всесоюз. симпоз. по импульсным давлениям. М.: Изд. ВНИИФТРИ, 1979, с. 122.
221. Атрощенко Э. С., Бородина Т. И., Дурнев В. А., Гутнова Л. Б., Фомина Г. А. Там же, с. 136.
222. Атрощенко Э. С., Косович В. А., Липоватый Б. Н., Седых В. С., Шоршоров М. Х. Физ.-хим. обработка материалов, 1972, № 4, с. 113.
223. Афанасин А. В., Бреусов О. Н., Дремин Л. Н., Иванова В. Б., Першин С. В., Таций В. Ф., Фехретдинов Ф. А. Порошковая металлургия, 1976, № 9, с. 68.
224. Анисичкин В. Ф. Физика горения и взрыва, 1979, т. 15, № 6, с. 126.
225. Кудинов В. М., Коротеев А. Я. Сварка взрывом в металлургии. М.: Металлургия, 1978.
226. Dew-Hughes D., Linse V. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 3500.
227. Алексеевский В. П., Балабанов Е. И., Гакель В. Р., Ковалева О. В., Костромин А. С., Михеев В. А. Физика низких температур, 1980, т. 6, с. 798.
228. Olinger B., Newkirk L. Solid State Communs, 1981, v. 37, p. 613.
229. Ohshima S., Sone N., Wakiyama T., Goto T., Syono Y. Ibid., 1981, v. 38, p. 923.
230. Stewart G., Olinger B., Newkirk L. Ibid, 1981, v. 39, p. 5.
231. Ohshima S., Wakiyama T., Goto T., Syono Y. Japan. J. Appl. Phys., 1983, v. 22, p. 264.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических измерений,
Московская обл., Менделеево