

Особенности твердофазных превращений, инициированных ударными волнами

С.С.Бацанов

*Центр высоких динамических давлений Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений
141570 Менделеево Московской области, факс (495) 744–8181*

Проанализированы результаты исследований физико-химических твердофазных превращений при ударном сжатии. Показано, что экспериментально найденное характерное время фазовых переходов и химических реакций при ударном сжатии твердых тел не превышает 1 мкс. Обсуждены возможные причины высокоскоростной диффузии атомов. За наиболее вероятный механизм принято гидродинамическое перемешивание реагентов. Рассмотрены перспективы развития данного научного направления в фундаментальном и прикладном аспектах. Библиография — 151 ссылка.

Оглавление

I. Введение	669
II. Ударные волны	669
III. Особенности фазовых переходов в ударных волнах	676
IV. Продолжительность твердофазных химических реакций	677
V. Механизм сверхскоростной твердофазной реакции	682
VI. Заключение	683

I. Введение

В синтетической химии для изменения состава и структуры вещества часто применяют технику высоких температур и давлений. Достигнутые результаты во многом определяются уровнем используемых термодинамических параметров. Если достижение высоких температур ограничено плавлением или испарением вещества, то предел статических давлений определяется прочностью рабочих тел прессов. Использование алмазов позволило достичь давления $\sim 10^6$ атм (~ 100 ГПа) и получить интересные научные результаты. Повышения давления в технике статических давлений добиваются за счет уменьшения исследуемого образца (вплоть до его размеров в несколько микрометров). В таком эксперименте получают только информацию, но не новый материал.

Принципиально иной метод создания высоких давлений, а именно метод импульсного сжатия вещества с помощью ударных волн (УВ), лишен указанного недостатка. Физика импульсных давлений бурно развивалась в период и сразу после окончания Второй мировой войны, а химия ударных волн как новое научное направление возникло в конце 1950-х годов и развивалась с использованием достижений физики и техники высокоскоростных методов исследования. Особый интерес представляет изучение продолжительности и меха-

низма твердофазных превращений, протекающих под влиянием или в момент действия УВ. В данном обзоре рассмотрены вопросы, связанные с этим направлением, а также новейшие достижения химии ударных волн.

II. Ударные волны

1. Элементы физики ударных волн

Ударная волна — это узкая зона сжатого вещества, распространяющаяся со сверхзвуковой скоростью, которая возникает при детонации взрывчатых веществ (ВВ), столкновении быстролетящего тела с преградой, мощном электрическом разряде, импульсном испарении кристаллов под действием лазерного излучения (см. библиографию в работе¹).

Если представить УВ как плоскость, разделяющую исходное и возмущенное состояния вещества, то в соответствии с законами сохранения массы, импульса и энергии по обе стороны этой плоскости будут справедливы следующие уравнения:

$$\rho_0 D = \rho (D - U), \quad (1)$$

$$P - P_0 = \rho_0 D U, \quad (2)$$

$$\left[(E - E_0) - \frac{U^2}{2} \right] \rho_0 D = P_0 U, \quad (3)$$

где ρ — плотность вещества, D — скорость ударной волны, U — скорость движения массы вещества за фронтом УВ, P — давление, E — внутренняя энергия; нулевой индекс относится к начальному состоянию (в зарубежной литературе волновую скорость обозначают через U_s , а массовую — через U_p). Состояние вещества в УВ описывают ударной

С.С.Бацанов. Доктор химических наук, профессор, руководитель Центра высоких динамических давлений ВНИИФТРИ.
Телефон: (495) 535–9288, e-mail: batsanov@gol.ru
Область научных интересов: структурная химия, природа химической связи, физика взрыва.

Дата поступления 6 февраля 2006 г.

адиабатой или адиабатой Гюгонио, чаще всего в координатах $P-V$ или $D-U$. Если ρ имеет размерность $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$, а D и U — $\text{км} \cdot \text{с}^{-1}$, то величина P будет иметь размерность ГПа.

Экспериментально установлено, что ударные адиабаты для многих материалов при давлениях до 100 ГПа подчиняются линейному соотношению

$$D = c_0 + \lambda U, \quad (4)$$

где c_0 — параметр, по величине близкий к объемной скорости звука; λ — коэффициент порядка единицы, который характеризует наклон адиабаты

$$\lambda = \frac{D - c_0}{U}. \quad (5)$$

В работе² предложена формула, описывающая взаимосвязь коэффициентов c_0 и λ

$$\frac{1}{2} \left(\frac{c_0}{\lambda} \right)^2 = \Delta H_s, \quad (6)$$

где ΔH_s — теплота сублимации (в данном случае — атомизации) тела, справедливая для металлов и таких кристаллических соединений, как галогениды щелочных металлов и MgO.

Соотношение (4) можно вывести теоретически, используя уравнение состояния для вычисления внутренней энергии ударного сжатия. Авторы статьи³, применив известную в спектроскопии функцию Морзе, получили для коэффициентов c_0 и λ выражения

$$c_0 = \frac{A}{3B},$$

$$\lambda = \frac{A}{4} - \frac{1}{5},$$

где $A = \alpha r_0$ (α — коэффициент термического расширения, r_0 — длина связи при нормальном давлении) и $B = \sqrt{E/2}$ (здесь E — энергия диссоциации связи). Уравнение (4) с этими коэффициентами с хорошей точностью воспроизводит экспериментальные ударные адиабаты металлов и ковалентных веществ. В принципе соотношение (4) может быть выведено с помощью других уравнений состояния, например Бирча–Мэрнагана и Ми–Грюнайзена.

Резкие отклонения от линейности функции $D = f(U)$ вызваны физико-химическими превращениями веществ в УВ и, следовательно, могут служить индикаторами этих превращений. Как видно из уравнения (5), при изменении c_0 коэффициент λ будет меняться в противоположном направлении: увеличение скорости звука (при фиксированных D и U) приводит к уменьшению наклона адиабаты и наоборот. Например, для SiO_2 — стекла, кристаллического кварца и стишовита — значения c_0 соответственно равны 1.52, 2.20 и 5.07, а $\lambda = 1.74, 1.60$ и 0.18 (см.⁴). Аналогично для молибдена⁵ уравнения ударных адиабат при комнатной температуре и при 1400°C соответственно имеют вид

$$D = 5.136 + 1.220 U,$$

$$D = 4.78 + 1.42 U.$$

Если с помощью уравнения (4) описать экспериментальные данные с удовлетворительной точностью не удастся, применяют параболическое уравнение

$$D = c_0 + \lambda U \pm \mu U^2, \quad (7)$$

в котором коэффициент $\mu \ll 1$. Уравнение обобщенной ударной адиабаты имеет вид⁶

$$D = c_0 + \lambda U + \frac{\mu U^2}{c_0}. \quad (8)$$

Для щелочных металлов $\lambda = 1.1$ и $\mu = 0.04$; для остальных металлов и неорганических солей $\lambda = 1.5$ и $\mu = -0.05$, для органических жидкостей $\lambda = 2.0$ и $\mu = -0.1$. Обобщенное уравнение адиабат метана, твердого и жидкого CO_2 и воды следующее:⁷

$$D = c_0 + 1.9 U - \frac{0.08 U^2}{c_0},$$

где $c_0 = 1.15, 1.8, 1.0$ и 1.95 соответственно.

Следует подчеркнуть, что ударная адиабата описывает объемное сжатие тела: в начальный период действия динамического давления на кристалл происходит его упругое сжатие, при росте давления переходящее в упруго-пластическое и далее — в пластическое (объемное) сжатие тела (рис. 1). Поэтому ударная адиабата начинается с определенного значения давления (точка 1). Параметры состояния при давлениях ниже этого значения, как правило, получают путем экстраполяции до $P = 0$ экспериментальных данных из области объемного сжатия. Рентгеноструктурные исследования в импульсном режиме показали, что при малых скоростях удара плоской пластины по монокристаллу происходит одноосное сжатие с изменением симметрии (например, кубическая ячейка трансформируется в тетрагональную), а при высоких скоростях удара — объемное сжатие тела с сохранением исходной симметрии.^{8–12}

При исследовании монолитных тел можно измерить их динамический предел упругости (Hugoniot Elastic Limit (HEL)). Экспериментальные значения P_{HEL} элементов в поликристаллическом состоянии приведены в табл. 1. Видно, что число элементов, для которых измерены P_{HEL} , невелико, поэтому необходима разработка методов априорной оценки этих характеристик.

Автор статьи¹³, исходя из предположения о подобии пластического и жидкого состояний тела, приравнял работу пластического деформирования (с определенным коэффициентом) теплоте плавления и вывел уравнение, связывающее давление динамического предела упругости с изменением объема тела при «механическом плавлении»,

$$P_{\text{HEL}} = k \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m}, \quad (9)$$

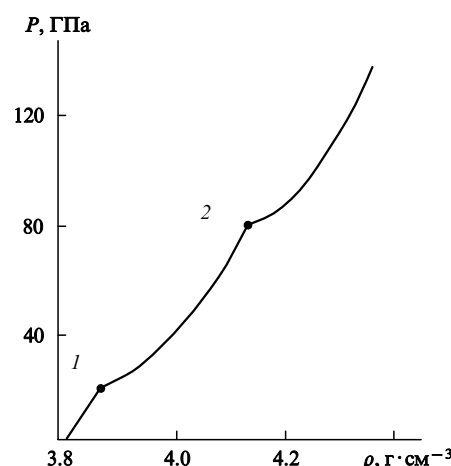


Рис. 1. Диаграмма ударного сжатия твердого тела (монокристалла Al_2O_3).

1 — давление динамического предела упругости 20 ГПа, 2 — фазовый переход при 80 ГПа. В диапазоне 0–20 ГПа — упругое сжатие, при $P > 20$ ГПа — объемное сжатие.

Таблица 1. Значения давления динамического предела упругости (P_{HEL} , ГПа) для химических элементов.^{13, 14}

Эксперимент				Расчет	
элемент	P_{HEL}	элемент	P_{HEL}	элемент	P_{HEL}
Al	0.54	Mo	1.6	B	9.70
Be	0.14–0.55	Nb	2.07	Cd	0.20
Bi	0.3	Ni	1.0	La	0.05
C	63	Pb ^a	0	Pt	2.18
Cr	1.6	Sb	0.95	Re	4.68
Cu	0.15–0.63	Si	6.5	Sc	0.22
Ge	5.05	Ta	2.3–2.8	Tl	0.19
Fe	1.1–1.5	Th	0.14	Zn	0.33
Mg	0.11	Ti	1.85	Zr	0.60
		W	3.2–3.9		

^a Отожженный образец.

где ΔH_m — теплота плавления, ΔV_m — уменьшение объема тела от исходного состояния V_0 до величины V_m , соответствующей окончанию механического плавления. Вычисленные значения P_{HEL} элементов, для которых в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, также приведены в табл. 1.

Параметры уравнения (4) связаны с механическими характеристиками тела, измеренными при статическом нагружении, а именно с изоэнтропическим модулем объемной упругости (B_0) и его производной по давлению (B'_0), следующими уравнениями:¹⁵

$$c_0 = \sqrt{\frac{B_0}{\rho}}, \quad (10)$$

$$\lambda = \frac{B'_0 + 1}{4}.$$

Исходя из этих зависимостей, можно установить связь λ с коэффициентом Грюнайзена (Γ)

$$\Gamma = \frac{1}{c_V \sigma} \beta V_0 = \frac{1}{c_P} \beta B_0 V_0,$$

где c_V и c_P — теплоемкость при постоянном объеме и давлении соответственно, σ — изотермическая сжимаемость, β — объемный коэффициент термического расширения.

В работе¹⁶ приведено эмпирическое соотношение, хорошо воспроизводящее экспериментальные данные для металлов,

$$\beta = \frac{1}{3} \frac{B'_0 + 1}{B_0 V_0} c_P. \quad (11)$$

Из этого уравнения получаем

$$\lambda = \frac{3}{4} \Gamma. \quad (12)$$

Предложены и другие уравнения, описывающие зависимость λ от Γ . Например, в работе¹⁷ приведена формула, которую часто используют для оценок коэффициента λ ,

$$\lambda = \frac{1 + \Gamma}{2}. \quad (13)$$

Для металлов уравнения (12) и (13) дают близкие результаты.

Обычно принимают, что Γ изменяется обратно пропорционально объему тела

$$\Gamma V = \Gamma_0 V_0.$$

Однако это равенство выполняется не всегда. Так, с увеличением давления от 0 до 3 ГПа в NaCl коэффициент Грюнайзена уменьшается от 1.52 до 1.40 (см.¹⁸) при одновременном уменьшении объема, а при нагревании молибдена до 1400°С значение Γ остается постоянным (1.52).⁵

Все опубликованные к настоящему времени значения коэффициентов в уравнениях ударных адиабат элементов и неорганических соединений, найденные экспериментально (данные монографии⁴ или более поздних оригинальных работ, на которые даны ссылки) и вычисленные по формулам (10), представлены в табл. 2–4. Все данные относятся к фазам низкого давления. В большинстве случаев экспериментальные и расчетные значения близки; расхождения данных вызваны наличием фазовых превращений при повышенных давлениях, в результате чего ударно-волновые характеристики относятся не к тем фазам, для которых измерены величины B_0 и B'_0 (например, в случае теллура).

Таблица 2. Значения коэффициентов в уравнениях ударных адиабат химических элементов.⁴

Элемент	c_0	λ	Элемент	c_0	λ	Элемент	c_0	λ	Элемент	c_0	λ
Li	4.760	1.065	Mg	4.540	1.238	Ge	3.151	1.79	In	2.560	1.477
	4.659	1.15		4.489	1.30		3.77	1.375		2.401	1.65
Na	2.624	1.188	Ca	3.438	0.968	Sn	2.437	1.688	Tl	1.809	1.597
	2.585	1.225		3.397	1.05		2.727	1.55		1.721	1.575
K	1.991	1.17	Sr	2.10	0.94	Pb	1.981	1.603	Sc	4.496	0.955
	1.932	1.25		2.128	0.975		1.967	1.60		4.48	0.95
Rb	1.232	1.184	Ba	1.108	1.369	Ti	4.937	1.04	Y	3.381	0.725
	1.304	1.225		1.603	0.90		4.827	1.35		3.00	0.85
Cs	0.363	1.583	Zn	3.031	1.608	Zr	3.812	0.977	La	2.064	1.012
	0.972	1.20		2.80	1.775		3.70	1.20		1.915	1.225
Cu	3.899	1.520	Cd	2.434	1.759	Hf	2.954	1.121	N	1.572	1.365
	3.986	1.55		2.22	1.90		2.87	1.25		1.246	1.225
Ag	3.178	1.773	Hg	1.75	1.72	B	—	—	P	—	—
	3.177	1.675		1.58	1.85		9.06	1.075		3.584	1.575
Au	3.063	1.563	C	12.16	1.00	Al	5.333	1.356	As	—	—
	2.979	1.75		11.39	1.20		5.278	1.45		3.195	1.325
Be	7.993	1.132	Si	7.99	1.42	Ga	2.501	1.560	Sb	1.98	1.63
	8.030	1.10		6.48 ^(см. а)	1.275 ^(см. а)		3.144	1.00		2.429	1.525

Таблица 2 (окончание).

Элемент	c_0	λ	Элемент	c_0	λ	Элемент	c_0	λ	Элемент	c_0	λ
Bi	1.861 1.795	1.520 1.675	Mo	5.100 5.11	1.266 1.30	Re	4.068 4.18	1.375 1.60	Pt	3.605 3.614	1.560 1.575
V	5.050 5.13	1.227 1.325	W	4.015 4.09	1.252 1.20	Fe	4.63 4.647	1.33 1.775	He	0.712 0.761	1.36 1.35
Nb	4.472 4.46	1.114 1.475	H	— 1.37	— 2.075	Co	4.743 4.747	1.227 1.15	Ne	— 0.895	— 2.55
Ta	3.431 3.42	1.159 1.10	F	— 2.18	— 1.35	Ni	4.501 4.530	1.627 1.55	Ar	1.249 1.02	1.588 1.375
O	2.327 1.20	1.215 1.35	Cl	— 2.53	— 1.55	Ru	— 5.055	— 1.90	Kr	0.70 0.84	1.72 1.30
S	2.334 2.13	1.588 1.75	Br	1.51 1.88	1.24 1.55	Rh	4.775 4.639	1.331 1.375	Xe	1.16 0.815	1.40 1.40
Se	— 1.87	— 0.925	I	1.50 1.71	1.46 1.55	Pd	3.955 3.911	1.701 1.85	Th	2.18 2.26	1.24 1.40
Te	3.242 1.83	0.888 1.575	Mn	— 4.185	— 1.70	Os	— 4.170	— 1.375	U	2.51 2.43	1.51 1.75
Cr	5.153 5.00	1.557 1.55	Tc	— 4.97	— —	Ir	3.930 4.015	1.536 1.45			

Примечание. Здесь и в других таблицах значение c_0 приведено в км·с⁻¹; числа над чертой — эксперимент, числа под чертой — расчет.
^a Данные работы ¹⁹.

В табл. 5 приведены значения коэффициентов уравнений ударных адиабат низкомолекулярных веществ и полимеров, опубликованные в работах ^{4, 27–30} или вычисленные методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям D и U , представленным в этих же работах.

Поскольку различие объемного и упругого сжатия тела характеризуется величиной

$$\Delta = D - c_0,$$

коэффициент λ зависит от сжимаемости материала. Так, по величинам λ , представленным в табл. 2, металлы можно разделить на два типа. К первому типу относятся элементы подгрупп А Периодической системы (кроме Сг и металлов восьмой группы), у которых среднее значение $\bar{\lambda} = 1.12 \pm 13\%$;

Таблица 3. Значения коэффициентов в уравнениях ударных адиабат фаз низкого давления галогенидов металлов и NH₄.⁴

Ка- тион	Фториды		Хлориды		Бромиды		Иодиды	
	c_0	λ	c_0	λ	c_0	λ	c_0	λ
Li	5.15 5.26	1.35 1.55	3.93 3.96	1.41 1.50	2.92 2.67	1.33 1.65	2.87 2.17	0.89 1.75
Na	4.25 4.15	1.36 1.52	3.385 3.415	1.38 1.55	2.62 2.555	1.32 1.55	2.09 2.12	1.576 1.575
K	2.324 3.55	1.65 1.55	2.15 3.02	1.54 1.60	1.93 2.40	1.44 1.60	1.787 1.97	1.372 1.60
Rb	2.067 2.72	1.419 1.62	1.565 2.44	1.615 1.60	1.585 2.05	1.47 1.60	1.337 1.78	1.518 1.575
Cs	1.63 2.31	1.68 —	2.182 2.133	1.481 1.60	2.06 1.88	1.36 1.60	1.85 1.64	1.33 1.65
Cu	— —	— —	3.08 3.08	0.21 1.27	— 2.74	— 1.25	2.50 2.50	0.43 1.25
Ag	— 2.93	— —	— 2.81	— 1.85	— 2.505	— 1.95	— 2.02	— 1.09
Tl	— 1.49	— 1.30	1.85 1.83	1.54 1.575	— 1.69	— 1.60	1.35 1.55	1.56 1.62
NH ₄	— —	— —	3.59 3.92	1.404 1.575	— 2.89	— 1.425	— 2.43	— 1.3

ко второму типу относятся элементы подгрупп В, у которых $\bar{\lambda} = 1.61 \pm 7\%$. Это различие вызвано меньшей сжимаемостью d-металлов, по сравнению с s,p-элементами. Выпадение из этой закономерности данных для цезия ($\lambda = 1.58$), возможно, вызвано физико-химическими превращениями этого металла (окислением или фазовым переходом) при подготовке образца или в процессе ударного эксперимента.

Сказанное выше относится к монолитным телам. В случае порошков, с которыми чаще всего работают химики, необходимо учесть их пористость. Прохождение УВ через

Таблица 4. Экспериментальные значения коэффициентов в уравнениях ударных адиабат фаз низкого давления оксидов, халькогенидов, нитридов и карбидов.

Фаза	c_0	λ	Фаза	c_0	λ
BeO	8.44	1.22	TiO ₂	2.926	1.865
MgO	6.60	1.37	ZrO ₂	4.38	1.37
CaO	3.80	1.59	SiO ₂ (см. ^f)	2.20	1.596
MnO (см. ^a)	5.32	1.18	SiO ₂ (см. ^g)	5.07	0.183
FeO	3.72	1.59	SiO ₂ (см. ^h)	1.52	1.74
NiO (см. ^b)	5.35	1.21	GeO ₂ (см. ⁱ)	5.23	1.96
ZnS	3.13	1.30	GeO ₂ (см. ^j)	0.63	1.84
ZnSe	4.00	1.15	MnO ₂	3.632	1.52
SnS	2.370	1.156	UO ₂	3.88	1.11
SnTe	2.474	1.468	TiB ₂ (см. ^k)	8.622	0.795
FeS	2.886	1.603	MgF ₂	3.50	1.56
TiC	5.17	1.42	CaF ₂	4.76	1.30
HfC	5.11	1.53	Mg(OH) ₂	4.75	1.27
SiC	8.00	0.98	FeOOH	4.47	1.60
NbC	5.38	1.46	FeS ₂	5.15	1.52
TaC	3.32	1.49	Fe ₂ O ₃	6.24	1.39
WC	5.63	1.16	Fe ₃ O ₄	4.26	1.37
BN (см. ^c)	7.48	1.47	Fe ₃ C	4.60	1.87
AlN (см. ^d)	3.27	1.81	Al ₂ O ₃	7.93	1.50
TiAl (см. ^e)	4.36	2.92	Si ₃ N ₄ (см. ^l)	4.585	1.489

^a Из работы ²⁰; ^b из работы ²¹; ^c из работы ²²; ^d для структуры типа NaCl (см.²³); ^e из работы ²⁴; ^f кварц; ^g стишовит; ^h стекло; ⁱ структура типа рутила; ^j структура типа кварца; ^k из работы ²⁵; ^l из работы ²⁶.

Таблица 5. Значения коэффициентов в уравнениях ударных адиабат фаз низкого давления низкомолекулярных соединений и полимеров.

Соединение	c^a	λ	Соединение	c^a	λ
N ₂	1.59	1.36	(C ₂ H ₅) ₂ O	1.67	1.455
NH ₃	2.00	1.51	CHBr ₃	1.265	1.533
H ₂ O	1.50	2.00	C ₂ H ₅ Br	1.58	1.36
CO	1.54	1.40	C ₂ H ₂ Cl ₂	1.11	1.75
CO ₂	2.16	1.465	CH ₂ Br ₂	1.0	1.6
CS ₂	1.64	1.46	CH ₂ I ₂	0.96	1.54
CCl ₄	1.47	1.57	Муравьиная кислота	1.982	1.406
CH ₄ (115 K)	2.841	1.168	Уксусная кислота	2.299	1.267
C ₆ H ₁₄	1.738	1.446	Масляная кислота	2.128	1.384
C ₇ H ₁₆	1.808	1.450	Анилин	2.506	1.275
C ₁₀ H ₂₂	1.970	1.458	Антрацен	3.21	1.445
C ₁₃ H ₂₈	2.013	1.460	Фенантрен	3.097	1.417
C ₁₄ H ₃₀	2.095	1.463	Пирен	3.031	1.457
C ₁₆ H ₃₄	2.127	1.464	Полистерен	2.48	1.63
C ₆ H ₆	1.88	1.58	Полиэтилен ($\rho = 0.92$)	2.83	1.408
C ₆ H ₅ CH ₃	1.72	1.66	Полипропилен	3.00	1.42
C ₆ H ₅ NO ₂	2.01	1.59	Полиуретан	2.24	1.71
C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃	2.318	2.025	Парафин	2.960	1.531
C ₆ H ₂ CH ₃ (NO ₂) ₃	2.390	2.050	Плексиглас ($\rho = 1.18$)	3.08	1.308
CH ₃ NO ₃	2.07	1.34	Тефлон ($\rho = 2.18$)	2.18	1.580
CH ₃ OH	1.73	1.50	Найлон	2.500	1.747
C ₂ H ₅ OH	1.785	1.575	Резина	1.84	1.44
C ₄ H ₉ OH	1.868	1.497	Пенопласт		
C ₃ H ₁₁ OH	1.988	1.487	$\rho = 0.30$	0.15	1.290
C ₆ H ₁₃ OH	2.324	1.378	$\rho = 0.65$	1.07	1.340
C ₃ H ₅ (OH) ₃	3.07	1.34	$\rho = 0.70$	1.19	1.350
CO(CH ₃) ₂	1.91	1.38	Ацетонитрил	2.754	1.088

^a Коэффициент c (км·с⁻¹) может значительно отличаться от c_0 .

такой материал сопровождается рядом процессов — «схлопыванием» пор и уплотнением порошка до монолитного состояния, трением частиц при уплотнении, их дроблением из-за разгрузки (расширения) жесткого материала в более мягкий или в пору, деформацией кристаллических зерен и пластическим течением, приводящим к выделению тепла и возможному контактному плавлению частиц. В случае высокой пористости разогрев столь велик, что может превысить влияние высокого давления (аномальное сжатие) (рис. 2).³¹ При ударном сжатии очень пористых материалов удалось получить даже плотную высокотемпературную плазму.^{32–34}

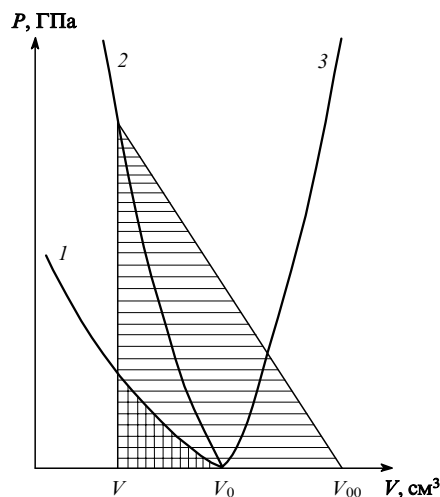
Предложены модели, описывающие поведение пористых материалов при ударном сжатии как сплошных тел с пониженной плотностью (обзор таких моделей дан в исследовании³⁵). Проводят также вычисления ударной адиабаты порошка в предположении, что он представляет собой гетерогенную среду («смесь монолитного тела и воздуха»). При условии, что поры сжимаются в 7 раз, выведено уравнение⁶

$$U_*^2 = U^2 + \frac{6}{7}(m-1)PV_0. \quad (14)$$

Здесь U_* — массовая скорость в порошке, U — массовая скорость в монолите, $m = V_{00}/V_0$, где V_{00} — объем порошка и V_0 — объем монолитного тела.

Из полученного по уравнению (14) значения U_* при постоянных давлении и плотности порошка можно найти соответствующее значение скорости ударной волны D_* . Вычисленные величины U_* и D_* в определенном диапазоне давлений можно описать уравнением типа уравнения (4)

$$D_* = a + bU_*.$$

**Рис. 2.** Диаграмма ударного сжатия тел разной пористости.

1 — сплошное тело ($V_0 \rightarrow V$), 2 — пористое тело ($V_{00} \rightarrow V$), 3 — ход аномальной сжимаемости высокопористого вещества (исходная точка смещена к V_0); области, выделенные горизонтальной и квадратной штриховкой, отвечают энергиям сжатия пористого и монолитного тел соответственно; V — конечный объем сжатого тела, V_0 — объем сплошного тела, V_{00} — объем порошка.

Результаты расчетов по этому уравнению соответствуют экспериментальным данным для порошков со средней пористостью. Но с увеличением пористости образцов параметры a в уравнениях экспериментальных ударных адиабат уменьшаются вплоть до нуля. Этот параметр, в отличие от c_0 , нельзя считать объемной скоростью звука в пористом материале; его значение лежит в интервале между скоростью звука внутри зерна и скоростью медленного движения зерен внутри порошка, передающих «по эстафете» звук в таком образце. Данный подход отвечает модели Тувенина,³⁶ в соответствии с которой порошок представлен в виде системы пластин, передающих возмущение в пористой среде.

Экспериментально показано, что порошок в УВ ведет себя не как сплошное тело. Так, при метании алюминиевого и медного ударников в пористом алюминии ($\rho = 63\%$ от плотности монолита) одинаковому давлению соответствуют разные скорости УВ (разность составляет 300 м·с⁻¹), а при одинаковых скоростях УВ в порошке фиксируется разное давление в зависимости от материала ударника.³⁷ Такой эффект невозможен при ударном сжатии сплошных тел.

Параметры ударной адиабаты

$$D_{1,2} = c_{1,2} + \lambda_{1,2} U_{1,2} \quad (15)$$

смеси (сплава), состоящей из двух твердых тел 1 и 2, можно вычислить с учетом аддитивности

$$U_{1,2}^2 = xU_1^2 + (1-x)U_2^2, \quad (16)$$

где x — весовая доля одного из компонентов смеси. Соотношение (16) имеет смысл закона сохранения энергии, так как энергия единицы массы смеси равна сумме энергий компонентов, сжатых УВ при том же давлении.

Если ударные адиабаты компонентов неизвестны, можно воспользоваться механическими характеристиками и суммировать величины B/ρ компонентов 1 и 2 с учетом их весовых долей (поскольку эти величины имеют размерность энергии), и затем определить коэффициенты $c_{1,2}$ как

$$c_{1,2} = \sqrt{\frac{B_1}{\rho_1}x + \frac{B_2}{\rho_2}(1-x)},$$

а $\lambda_{1,2}$ взять как средневзвешенное значение λ_1 и λ_2 ввиду малого различия этих параметров.

Динамическое давление, генерируемое ударными волнами, отличается от статического давления чрезвычайной краткостью периодов возрастания ($\sim 10^{-12}$ с) и стационарного действия ($\sim 10^{-6}$ с). При выходе УВ на поверхность образца вследствие растягивающих напряжений (отрицательных давлений), возникающих в твердом теле в волне разгрузки, происходит откол внешнего слоя. Эти особенности могут привести к принципиально новым эффектам при действии УВ на вещество по сравнению с тем, что наблюдается при высоких статических давлениях.

Если определение динамических давлений не представляет принципиальных трудностей, то измерение ударных температур — весьма сложная задача. Наиболее объективный метод измерения температур с помощью термпар не обладает нужной быстротой, а при интерпретации данных оптической пирометрии (при очень малой инерционности этого метода) используют ряд допущений (модель абсолютно черного тела, равномерное испускание излучения поверхностью), требующих экспериментальной проверки. В последнее время появился новый, весьма перспективный метод измерения ударных температур, основанный на использовании спектроскопии ЯМР и примененный пока только при исследовании молибдена.³⁸ Экспериментальные ударные адиабаты нагретых веществ необходимы для решения ряда физико-химических задач. Однако их число ограничено. Получить такие адиабаты можно с помощью измерений модулей объемной упругости при разных температурах.

К настоящему времени известны УВ-характеристики нескольких кристаллов при разных температурах: NaCl и LiF,¹⁸ Mo,⁵ SiO₂.³⁹ При нагревании NaCl и LiF от 25 до 400°C параметр c_0 уменьшается соответственно с 3.3 до 2.9 км·с⁻¹ и с 5.0 до 4.5 км·с⁻¹, а λ — соответственно с 1.7 до 1.5 и с 1.5 до 1.3. Эти же параметры у молибдена изменяются при нагревании от комнатной температуры до 1400°C по-разному: c_0 от 5.14 до 4.78 км·с⁻¹, а λ — от 1.22 до 1.42. В стеклообразном SiO₂ объемная скорость звука (~ 0.75 от продольной скорости звука) в интервале температур 20–1050°C увеличивается с 4.46 до 4.84 км·с⁻¹, а в расплавленном состоянии в интервале температур 1530–2010°C растет от 4.90 до 4.93 км·с⁻¹.

Модуль объемной упругости ZrO₂ и его производная по давлению в интервале от 25 до 1400°C не изменяются (265 ГПа и 4.0 соответственно),⁴⁰ но поскольку плотность тела при нагревании в данном случае уменьшается, из уравнений (10) следует, что c_0 увеличивается, а λ остается неизменным. Результаты измерения B_0 для ряда металлов при –273 (B_1) и 27°C (B_2) показали,⁴¹ что при нагревании этот параметр уменьшается.

Элемент	Al	Cu	Fe	Pb	α -Pu
B_1/B_2	1.075	1.036	1.030	1.104	1.303

В случае α -Pu большое изменение модуля упругости вызвано изменениями в 5f-электронном слое атома плутония.

Общей закономерности влияния температуры на параметры уравнения (4) не выявлено, и изучать этот эффект надо в каждом конкретном случае отдельно.

2. Сохранение продуктов ударного сжатия

Первым исследователем, который сохранил, а затем изучил продукты ударного сжатия веществ, был Рябинин.⁴² Несмотря на отсутствие интересных химических результатов, его работа открыла новое направление в физике ударных волн, получившее название «эксперименты с сохранением» (Recovery Experiments). Цилиндрические ампулы, использо-

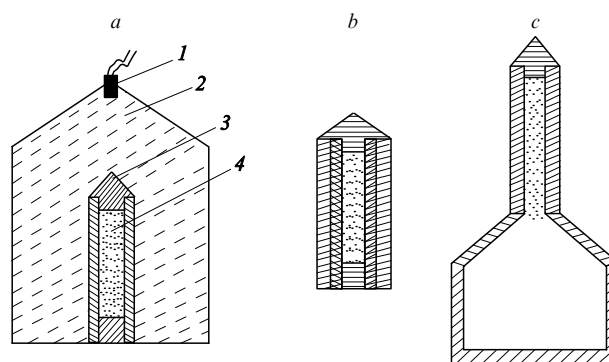


Рис. 3. Схемы экспериментальной установки с цилиндрической ампулой сохранения (а), цилиндрической ампулы со слоистой оболочкой (b), ампулы с большим полым резервуаром (с). 1 — детонатор, 2 — BB, 3 — ампула, 4 — обжимаемое вещество.

ванные Рябининым, впоследствии были существенно упрощены и модифицированы. Рассмотрим основные варианты этих ампул.

Схема типичной экспериментальной установки со стальной цилиндрической ампулой представлена на рис. 3,а. Модификация ампул заключается в применении слоистых оболочек, сделанных из разных материалов (рис. 3,б). Такие оболочки обеспечивают ступенчатое нагружение вещества ударными волнами вследствие различия их скоростей в разных материалах. Модификация заключается также в использовании полого резервуара внизу ампулы (рис. 3,с) для расширения (рассеивания) продуктов ударного сжатия и их закалки в ходе разгрузки. Перед подрывом цилиндрические ампулы могут быть нагреты⁴³ или охлаждены (например, жидким азотом) для регулирования термодинамических условий. С этой же целью к обжимаемому веществу добавляют воду или другие вещества с высокой теплоемкостью (для поглощения тепла и соответствующего понижения температуры).

В цилиндрических ампулах осуществляется осесимметричное сжатие вещества с минимальной деформацией образца в случае равномерного распределения заряда BB, но при секторном расположении BB (рис. 4) можно осуществить сильную деформацию ампул. Если пустые фрагменты в заряде (см. позиции 1 на рис. 4) заполнять материалами различной жесткости, то можно контролировать деформацию ампулы.

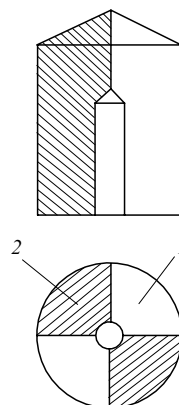


Рис. 4. Сечения цилиндрической ампулы с секторным расположением BB.

1 — воздух (или другой инертный материал), 2 — BB.

Цилиндрические ампулы из-за очень высокого давления, реализуемого в аксиальной части (маховой области), обычно используют для синтеза и модифицирования химических соединений. Если необходимо понизить термодинамические параметры в этой части, используют цилиндрические ампулы с центральным металлическим стержнем, который обеспечивает многократное отражение УВ между стержнем и стенками, вследствие чего повышается давление при минимальном разогреве вещества.

Важным нововведением стало создание ампул динамико-статического сжатия,⁴⁴ в которых исследуемое вещество сжимается в среде рабочего тела, например КВг, обладающего обратимым фазовым переходом. На стадии нагрузки КВг испытывает структурный переход типа $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$, при этом его объем уменьшается на 15%, а на стадии разгрузки он должен вернуться в исходное состояние, но жесткая ампула сохранения, прочность которой возрастает в процессе ударного сжатия (так как изготовлена из деформационно-упрочняющейся стали), не позволяет расширяться рабочему телу, что приводит к напряжению (рис. 5). Внутреннее статическое давление (равное давлению фазового перехода 2 ГПа) довольно высокое, поэтому предотвращается отжиг термически неустойчивых фаз высокого давления, в частности вюрцитной модификации нитрида бора (w-BN).⁴⁵

Другая группа систем сохранения включает плоские ампулы, в которых давление создается с помощью накладного заряда (рис. 6,а) или метания пластины (рис. 6,б). Варьируя состав ВВ, материал и толщину пластины-ударника, можно изменять величину и длительность динамического давления. Кроме того, в таких системах проще нагреть исследуемое вещество перед подрывом, причем можно избежать контакта ампулы с ВВ. В плоских ампулах происходит одноосное нагружение, что удобно для измерений и расчета давлений, но изготовление экспериментальной установки требует значительных механических работ. Плоские ампулы чаще всего используют для взрывного прессования или предварительного активирования хрупких порошков, так как в этом случае термодинамические параметры одинаковы во всем объеме вещества и их легко контролировать. Для прессования эффективным оказался также прием вынужденной деформации образца. Для этого диаметр таблетки исследуемого вещества должен быть меньше диаметра ампулы. При плоском ударе происходит пластическое растекание образца по всему внутреннему сечению ампулы, при этом иногда

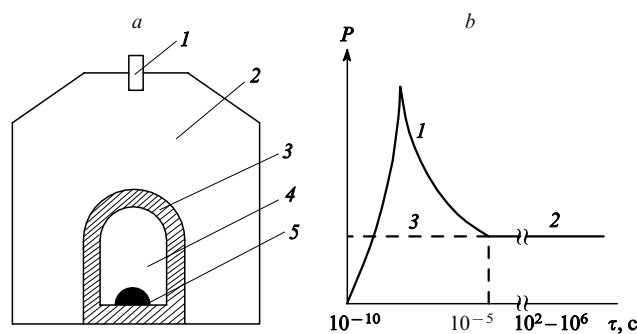


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для динамико-статического сжатия (а) и диаграмма давление – время при таком сжатии (б). а: 1 — детонатор, 2 — ВВ, 3 — ампула, 4 — рабочее тело (например, КВг), 5 — обжимаемое вещество, например, графитоподобный нитрид бора (g-BN).

б: 1 — изменение динамического давления во времени, 2 — статическое давление, 3 — давление фазового перехода (2 ГПа для КВг).

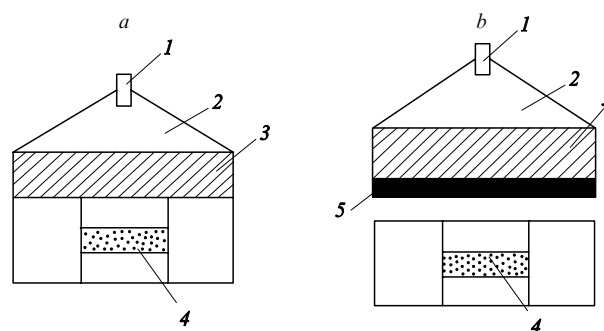


Рис. 6. Схемы плоских ампул сохранения, используемых при ударном сжатии с помощью накладного заряда ВВ (а) и с помощью метания пластины (б).

1 — детонатор, 2 — генератор плоской волны, 3 — ВВ, 4 — обжимаемое вещество; 5 — пластина-ударник.

получаются прозрачные образцы из достаточно жестких материалов.

С целью ступенчатого нагружения образца в плоских ампулах используют слоистые оболочки или ударники. При таком нагружении температура обжимаемого вещества существенно ниже (изоэнтропическое сжатие), чем при однократном нагружении с помощью того же ВВ. Для увеличения давления в плоских ампулах применяют встречные УВ (рис. 7). Другие варианты плоских ампул сохранения описаны в обзоре⁴⁶ и в монографии⁴.

В соответствии с промышленно наиболее важным способом сохранения продуктов взрывного воздействия смесь исследуемого вещества и ВВ помещают в прочную камеру, в которой сохраняются разлетающиеся продукты детонации такого заряда. Для лучшей закалки продуктов детонации заряд помещают в ледяную оболочку. Преимущество этого метода заключается в отсутствии ампул сохранения, что резко удешевляет процесс; кроме того, при разлете продуктов в большом объеме фазы высокого давления закаливаются. Параметры детонации такого ВВ, как тротил ($P = 18.4$ ГПа, $T = 2900^\circ\text{C}$), достаточны для перехода графита в алмаз. В результате выход алмаза при подрыве смеси графита и ВВ или чистого ВВ, в котором твердым продуктом детонации является углерод, достигает десятков процентов. Это на порядок больше, чем в ампульном методе (хотя размер получающихся частиц детонационного алмаза много меньше, чем ампульного). В нашей стране детонационный алмаз выпускается в промышленном масштабе.

Образование детонационных алмазов в виде кластеров, содержащих $\sim 10^4$ атомов, с позиций теории вероятностей при допущении однородности детонационного облака невозможно. В самом деле, продуктами детонации тротила или

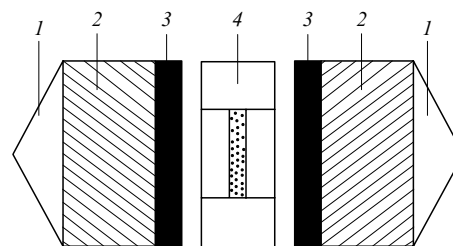


Рис. 7. Схема устройства для ударного сжатия с помощью встречного метания пластин.

1 — генератор плоской волны, 2 — ВВ, 3 — ударник, 4 — обжимаемое вещество.

сплавов тротил–гексоген являются H_2 , CO , CO_2 , H_2O , NO , NO_2 , кластеры углерода C_n ($n = 1-6$) и др. Если ограничиться даже перечисленными продуктами, то вероятность соединения атома углерода с другим атомом углерода в детонационном облаке будет равна $1/7$, присоединение третьего атома произойдет с вероятностью $1/49$, четвертого — с вероятностью $1/343$ и т.д. Таким образом, вероятность образования кластера из 10 атомов углерода практически равна нулю. Тем не менее кластеры образуются с числом атомов на 3 порядка больше!

Нам представляется, что этот факт можно объяснить гетерогенным строением детонационного облака. Оно состоит из слоев с преимущественным содержанием атомов углерода или молекул водорода, воды и т.д. Образование слоев можно понять, допустив, что в результате детонации все осколки молекул ВВ получают одинаковую кинетическую энергию $mv^2/2$ (m — масса осколка, v — его скорость). Тогда продукты детонации будут двигаться со скоростями, обратно пропорциональными $\sqrt{m}$, а детонационное облако будет состоять из слоев атомов или молекул разной массы. Кластеры алмаза будут формироваться в слое, включающем преимущественно атомы углерода. Вследствие близости масс различных молекул, находящихся в одном слое, ограничивается рост кластера и он загрязняется примесями (что и наблюдается на опыте).

Разработанные методы сохранения продуктов УВ- и детонационного воздействия используют и в химических целях, а именно для осуществления фазовых превращений и синтеза новых соединений. Ударные синтезы, процессы прессования хрупких материалов, их предварительной подготовки к спеканию и каталитического активирования описаны в обзоре⁴⁷.

III. Особенности фазовых переходов в ударных волнах

При изучении ударной сжимаемости железа был обнаружен⁴⁸ излом ударной адиабаты при 13 ГПа, соответствующий превращению $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \epsilon\text{-Fe}$. Осколки $\epsilon\text{-Fe}$, найденные при разрушении мишени, однозначно указывали на фазовый переход, произошедший за время $\tau \leq 10^{-6}$ с. Оптические исследования показали,^{49, 50} что переходы при ударном сжатии происходят в 10^7 – 10^{14} раз быстрее, чем в статических экспериментах.

Чем вызвана большая скорость фазовых переходов при динамическом сжатии?

Изменения длин связей в кристаллах при полиморфных превращениях лежат в пределах амплитуд тепловых колебаний атомов ($\sim 10\%$ от длины связи), поэтому время фазового перехода можно оценить по тепловым перескокам атомов, вызванных УВ. Кристаллические зерна под действием УВ дробятся, в них создаются вакансии и дислокации, тело нагревается до очень высоких температур, что способствует усилению колебаний атомов. Частота тепловых колебаний

$$w = A \sqrt{\frac{kT}{m}}, \quad (17)$$

где A — константа, k — константа Больцмана, m — масса атома. Для атома водорода при комнатной температуре $w = 6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ с}$; для $m = 100$ время изменяется на порядок, а с учетом высокого давления и энергий активации⁵¹ $\tau \approx 10^{-12} \text{ с}$, что согласуется с опытными данными.

В середине 1950-х годов начались интенсивные исследования полиморфных превращений при ударном сжатии простых тел (элементов) и соединений. Эксперименты показали, что динамические давления фазовых переходов близки,

а часто немного превышают статические давления переходов. Причина заключается в гидростатическом характере ударного сжатия (см. выше) и в превышении температуры динамического нагружения по сравнению с температурой статического эксперимента, обычно проводящегося при комнатной температуре.

Анализ накопленных экспериментальных данных помог решить ряд фундаментальных проблем при исследовании кинетики и механизма ударно-наведенных фазовых переходов. Рассмотрим эти проблемы со структурной точки зрения, опираясь только на опытные данные.

Прежде всего отметим анизотропию фазового перехода в кристаллах галогенидов щелочных металлов: если кристаллографическая ось $\langle 111 \rangle$ направлена перпендикулярно фронту распространения УВ, то превращения типа $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$ происходят при более низких давлениях, что соответствует сжатию элементарной ячейки вдоль ее телесной диагонали.⁵² Подробнее этот механизм изучен на образцах KCl ; зафиксированы фазовые переходы при 2.5, 2.2 и 2.1 ГПа в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ соответственно.⁵³ Авторы объяснили анизотропию фазового перехода тем, что кратчайшим путем перестройки является смещение атомов вдоль телесной диагонали решетки. Однако решетка графита за счет когерентных смещений атомов не может превратиться в решетку алмаза. Для фазового перехода необходимо разрушение (аморфизация) исходного кристаллического графита. Данный вывод подтверждает максимальный выход алмаза при детонационном превращении наиболее дефектного углеродного материала — сажи.

Исследование этих фактов привело к появлению работ по геометрическому моделированию фазовых переходов, которые составили основу отдельного научного направления.⁵⁴

В системах графит–гексагональный алмаз (лонсдейлит) и $g\text{-BN}$ – $w\text{-BN}$ исходная и конечная модификации имеют одинаковую симметрию, и фазовый переход происходит за счет гофрирования плоских шестиугольных сеток графитной структуры с образованием sp^3 -связей между сближившимися атомами из соседних слоев. В работе⁵⁵ зафиксирована метастабильная промежуточная фаза $g\text{-BN}$, в которой межплоскостное расстояние ($3.28 \text{ \AA}$) меньше, чем в монокристалле ($3.33 \text{ \AA}$), а рентгеновские рефлексы 002 уширены вследствие деформации структуры в этом направлении. При отжиге вюрцитной модификации BN образование графитной фазы происходит по такому же механизму, но в обратном порядке.⁵⁶

При ударном сжатии CdF_2 , CaF_2 и CuBr обнаружено сокращение параметров элементарных ячеек без изменения их симметрии и валентностей атомов металлов на 0.002, 0.003 и $0.047 \text{ \AA}$ соответственно (точность измерения параметров $\pm 0.0005 \text{ \AA}$).⁴ Изоморфное сокращение параметров ячеек после ударного воздействия невелико, но диэлектрические константы (ϵ), ответственные за характер химической связи, изменились весьма значительно: у флюорита ϵ повысилась с 7.1 до 7.9, у CuBr — с 10.0 до 17.8. Это и понятно — даже небольшое уменьшение расстояния по сравнению с равновесным значением приводит к резкому усилению электронного взаимодействия и к увеличению поляризуемости атомов. При нагревании изоморфно-сжатых кристаллов наблюдается экзотермический эффект, и их структура и свойства возвращаются в исходное состояние.

Изоморфные переходы происходят и под действием высоких статических давлений. Например, имеет место резкое уменьшение параметров элементарных ячеек халькогенидов самария, обусловленное повышением валентности металла ($\text{Sm(II)} \rightarrow \text{Sm(III)}$). В динамических экспериментах изоморфное сокращение расстояний в структурах происходит вследствие закалки ударно-сжатых образцов без изменения степени окисления атомов.

Специфические фазовые переходы обнаружены при ударном сжатии кристаллов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 : в результате ударного сжатия очень незначительно изменяется состав и образуются структуры типа TiO_2 .⁵⁷ Следовательно, этот переход сопровождается образованием структуры с вычетом (вакансией) 20% мест в металлической подрешетке, т.е. образуются соединения типа $\text{M}_{0.8}\text{O}_2$. При ударном сжатии Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) происходит переход структуры типа Ho_2S_3 в структуру типа Th_3P_4 , при котором каждый девятый атом в металлической подрешетке замещается вакансией.⁵⁸ Аналогичное превращение наблюдали при ударном сжатии CeF_4 , ThF_4 и UF_4 . Структура этих фторидов типа ZrF_4 трансформировалась в структуру типа LaF_3 с образованием 25% вакантных мест катионов, т.е. произошел переход $\text{MF}_4 \rightarrow \text{M}_{0.75}\text{F}_3$.⁵⁹ Такие превращения в условиях статического сжатия не зафиксированы, поскольку структуры более высокой плотности с упорядоченной системой дефектов могут сохраниться только при резкой закалке соответствующих фаз в ходе ударно-волновой разгрузки.

Интересный фазовый переход произошел при ударном воздействии на TiO . Исходная фаза имела моноклинную сингонию ($a = 5.85$, $b = 9.34$, $c = 4.14 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ 32'$), после ударного сжатия на рентгенограмме образца исчезли все слабые линии, а оставшиеся сильные соответствовали кубической решетке с $a = 4.176 \text{ \AA}$. В данном случае фазовый переход с повышением симметрии также обусловлен генерацией множества дефектов, которые характерны для этого кристалла.⁶⁰

Выше было показано, что с помощью ударно-волновой техники можно создавать отрицательные давления, которые реализуются в волне разрежения в виде растягивающих напряжений в образцах. В области отрицательных давлений могут происходить фазовые превращения, приводящие к образованию рыхлых структур, появление которых невозможно при $P \geq 0$. Впервые такая структура была обнаружена нами при ударном сжатии турбостратного BN: в очень незначительных количествах образовалась новая модификация (Е-фаза)⁶¹ с плотностью, меньшей, чем плотность w-BN. Последняя фаза появляется только после отжига дефектов и соответствующего повышения кристалличности исходной графитной модификации нитрида бора: w-BN образуется при ударном сжатии g-BN, начиная с плотности исходной фазы $\geq 2.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Ударные адиабаты образцов BN разной плотности показывают аналогичную закономерность.⁴ Параметры структуры Е-BN оказались очень близки к параметрам структуры одной из фаз фуллерена:^{62,63}

Параметр	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\rho, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$
Е-BN	11.14	8.06	7.40	2.50
C_{60}	11.16	8.17	7.58	2.50

Существенно, что Е-фаза образуется при ударном сжатии только в аксиальной части цилиндрических ампул при наличии в ней полости, которая возникает под влиянием растягивающих напряжений в обжимаемом материале после нерегулярного столкновения ударных волн. Позже эта фаза была получена рядом других исследователей путем различных физических воздействий на g-BN.^{64–69}

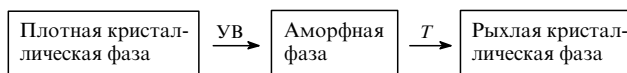
Рассмотрим еще один необычный тип фазовых переходов, не характерный для физики высоких статических давлений. Обычно при нагревании наблюдаются полиморфные превращения с понижением плотности, однако существует ряд кристаллических веществ (например, PbO , MnS , Ln_2S_3 , Ln_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и LnF_3), в которых при нагревании происходят фазовые переходы с увеличением плотности. При ударном сжатии такие вещества превращаются в фазы с более низкой (по сравнению с исходной фазой) плотностью и более рыхлой атомной структурой (табл. 6).

Таблица 6. Характеристики аномальных фазовых переходов.⁷⁰

Состав	Исходная фаза		После ударного сжатия	
	тип структуры	$\rho, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	тип структуры	$\rho, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$
Tm_2S_3	Ho_2S_3	6.27	Новый тип	6.06
Nd_2O_3	А-Форма	7.42	С-Форма	6.29
SmF_3	LaF_3	6.93	YF_3	6.64
HoF_3	LaF_3	7.83	YF_3	7.64
GeSSe	α -Фаза	4.0	γ -Фаза	3.6
GeSTe	α -Фаза	5.1	γ -Фаза	4.7
GeSeTe	α -Фаза	5.6	γ -Фаза	5.2
ZrO_2	Тетрагональная	6.03	Моноклинная	5.83
PbO	Ромбическая	9.72	Тетрагональная	9.43

Аномальные фазовые переходы, сопровождающиеся понижением плотности в результате динамического сжатия, пытались объяснить действием отрицательных давлений, однако детальное изучение показало, что в действительности мы имеем дело с более сложным явлением. Под влиянием УВ решетка твердого тела дезорганизуется, создаются дислокации, и при большой концентрации дефектов кристалл превращается в аморфное вещество с минимальной для данного состава плотностью. При нагревании такого материала он кристаллизуется в фазе, вначале наименее плотной, а при дальнейшем нагревании — более плотной. Такой механизм был экспериментально подтвержден на примере GeSeTe (см.⁷¹) и Nd_2O_3 ,⁷² для которых зафиксированы аморфные фазы, превратившиеся при нагревании в кристаллические модификации с минимальной плотностью. Температуры последовательных переходов могут мало различаться, а при ударном сжатии попасть в нужный диапазон термодинамических параметров весьма трудно, поэтому такие переходы долгое время не фиксировали.

Таким образом, схему аномального перехода можно представить в следующем виде:



Справедливость такой схемы подтверждают факты реализации аномальных переходов при статическом сжатии со сдвигом и при интенсивном радиационном воздействии.⁴

Помимо изложенного выше структурного подхода к описанию особенностей и механизмов фазовых переходов в ударных волнах существуют и другие. Так, в работе⁷³ рассмотрены кинетический и термодинамический аспекты этой проблемы.

IV. Продолжительность твердофазных химических реакций

1. Измерение времени протекания твердофазных реакций

Тот факт, что за время ударно-волнового сжатия осуществляется фазовый переход, экспериментально установлен еще в 1956 г.⁴⁸ В отношении твердофазных реакций вопрос долгое время оставался открытым, так как синтез или разложение химических соединений, многократно фиксируемые в ампулах сохранения, могут происходить как в ударных волнах, так и после разгрузки за счет остаточного тепла.

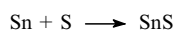
Твердофазная химическая реакция имеет несколько стадий — дробление зерен и разрыв связей в исходных компонентах, перемешивание разных реагентов до контактов друг с другом на атомном уровне и, наконец, рост

кристаллов новой фазы до размеров, при которых кристаллы способны автономно существовать. Поскольку диффузия в твердых телах происходит медленно, а при высоких давлениях еще медленнее (по крайней мере на 6 порядков меньше скорости, необходимой для синтеза в микросекундном диапазоне), возможность таких реакций представлялась маловероятной. Вместе с тем факт химического взаимодействия твердых тел с газами и жидкостями в течение нескольких микросекунд давно установлен экспериментально (см., например, работы ^{74,75}).

Задачу определения реального времени протекания химического взаимодействия твердых тел в условиях ударного сжатия решали разными способами: проводили измерения времени начала выделения тепла в экзотермических реакциях, в продуктах синтеза искали фазы высокого давления, устанавливали механические последствия ударных превращений в ампулах сохранения и, наконец, непосредственно измеряли скорости и давления УВ в реагирующих смесях.

а. Температурные измерения

Измерения температуры реакции



с помощью термопар начаты в нашей группе в 1968 г. и продолжались в течение 20 лет с постепенным сокращением времени эксперимента (с 10^{-1} до $\leq 10^{-4}$ с) за счет уменьшения толщины термопар и совершенствования методики (см. библиографию в статье ⁷⁶). Измерения проводили в ампулах сохранения, жестко соединенных с массивной металлической плитой, обеспечивающей неподвижное положение объекта в ходе взрывного воздействия. Для получения объективной информации динамическое сжатие проводили в одинаковых условиях как в реагирующей смеси Sn + S, так и в компонентах и продукте реакции (Sn, S, SnS). Опытным путем установлено, что остаточная (через 10^{-1} с после взрыва) температура в указанных индивидуальных веществах изменялась в последовательности $110 \rightarrow 120 \rightarrow 130^\circ\text{C}$, а в реагирующей смеси достигла 1110°C , что соответствует степени химического превращения 50%.

Результаты рентгеновского анализа образцов сохраненных продуктов, взятых из разных частей ампулы, показали, что синтез осуществляется главным образом в осевой области цилиндра, в так называемом маховском шнуре, а степень превращения и состав продукта (SnS или SnS₂) зависят от дисперсности исходного порошка, что указывает на твердофазный характер реакции.

Измерения с помощью термопар проверяли калориметрическим методом. Ампулы сохранения (с реагирующей смесью и продуктом синтеза) извлекали из взрывной камеры через строго фиксируемое время после подрыва (от нескольких десятков секунд до 1–2 мин) и помещали в водяной калориметр. После окончания тепловыделения в калориметре вычисляли температуру ампулы, которую после извлечения из калориметра нагревали в печи до более высокой температуры и снова помещали во взрывную камеру, чтобы ампула охлаждалась в тех же условиях, что и после взрывного воздействия. С помощью термопары записывали кривую охлаждения. Используя кривые охлаждения, можно точно экстраполировать измеренные в калориметре температуры на нулевое время. Отличие результатов определения температур двумя методами составляло несколько процентов. В цилиндрических ампулах с диаметром отверстия в нижней пробке, равным диаметру маховского шнура, содержимое аксиальной части выбрасывалось наружу, что позволило калориметрическим методом определить вклад маховской области в общее теплосодержание образца.

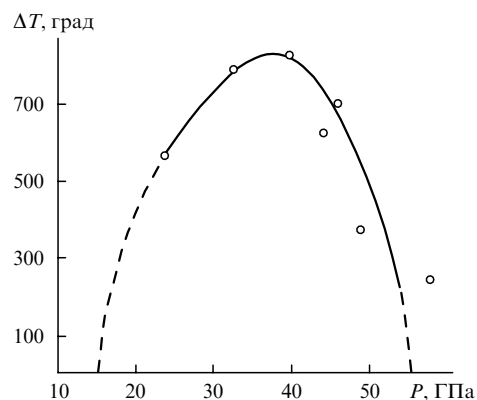


Рис. 8. Изменение ударной температуры в зависимости от давления в реагирующей смеси Sn + S.

Дальнейшее уменьшение времени измерений температур в реагирующих системах было достигнуто за счет применения оптического пирометра. Результаты изучения смесей Al + Fe₂O₃,⁷⁷ Ni + Al,^{78,79} Sn + S,⁸⁰ Sn + Te (см.⁸¹) показали, что процесс синтеза завершается за времена порядка 10^{-7} с. Существенно, что изменение температуры в зависимости от приложенного давления в смеси Sn + S проходит через максимум (рис. 8). Это указывает на ограниченный диапазон давлений, в котором может происходить реакция. Повышение давления способствует процессу образования SnS, протекающему с уменьшением объема, но при этом снижается тепловой эффект, а следовательно, термодинамический стимул реакции.⁷⁶

В работах^{82–84} изучены температурные зависимости ударного взаимодействия магния, алюминия, титана с серой в режиме реального времени. Времена реакций ~ 50 нс, степени превращения — от 0.2 до 0.5. При оптическом исследовании системы Al–S установлена зависимость скорости ударного превращения от дисперсности реагирующих частиц, что доказывает твердофазный характер процесса. При взрывном нагружении системы Mg–S с помощью сплава тротил–гексоген после первого подъема температуры наблюдается ее вторичный постепенный рост, обусловленный развитием реакции после спада давления. Этот случай моделирует ситуацию в ампулах сохранения.

б. Кинематические измерения

Кинематические измерения (т.е. измерения параметров при ударном сжатии) дают объективную информацию о возможных химических изменениях в смеси твердых тел. Обнаружение на кривой ударного сжатия смеси Sn + S при $P \geq 15$ ГПа отклонения в сторону большего объема и/или давления⁸⁵ было первым прямым доказательством протекания твердофазной реакции в микросекундном диапазоне. Позднее химические реакции в ударных волнах были зафиксированы при исследовании сжимаемости смесей Sn + Te (при $P > 45$ ГПа),⁸¹ Ti + C (при $P > 15$ ГПа)⁸⁶ и Ti + Ni (при 3.2 ГПа).⁸⁷ Имеются также неопубликованные данные Г.А.Ададурова и С.В.Першина (ИХФ РАН), согласно которым с увеличением объема на кривых ударной сжимаемости смесей Fe + S и Cu + Al появляются изломы соответственно при 28 и 32 ГПа (рис. 9).

В общем случае химическое взаимодействие компонентов смеси может сопровождаться как уменьшением, так и увеличением объема. Для составов M^zX^{8-z} ($X = \text{Cl, Br, I; S, Se, Te; P, As, Sb}$) увеличение объема происходит при синтезе соединений металлов подгрупп 1В, 2В, 3В Периодической системы,

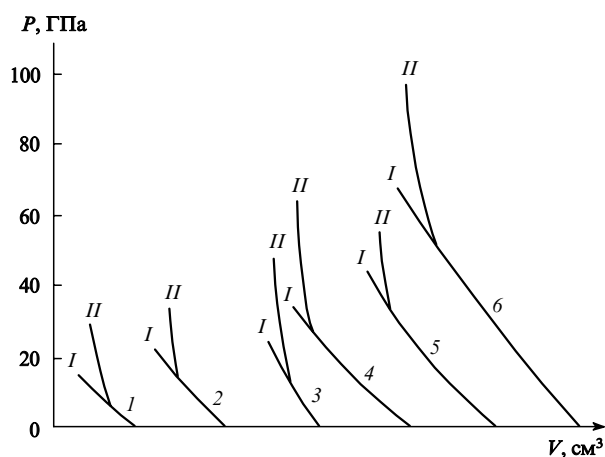
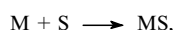


Рис. 9. Излом кривых ударной сжимаемости смесей в области химического взаимодействия.

1 — Ni + Ti (~7 ГПа), 2 — Sn + S (~15 ГПа), 3 — Ti + C (~15 ГПа), 4 — Fe + S (~28 ГПа), 5 — Cu + Al (~32 ГПа), 6 — Sn + Te (~55 ГПа); во всех случаях I — смесь, II — продукт синтеза.

а уменьшение — у аналогичных соединений металлов подгрупп 1А, 2А, 3А. В трех последних случаях уменьшение объема при образовании соединений частично компенсируется его увеличением, обусловленным тепловым расширением. Масштаб изменений оценить просто: при экзотермическом эффекте в пределах 100–200 кДж·моль⁻¹ и теплоемкости 40–50 Дж·(моль·К)⁻¹ температура вещества повышается до 2000–4000°С. Коэффициент термического расширения твердых тел ~2·10⁻⁵, и при таком повышении температуры их объем увеличивается на 4–8%. Согласно данным физических измерений, степень химического превращения в УВ не превышает 0.5, поэтому реальное увеличение объема из-за теплового расширения составляет 2–4%. Именно эти значения надо использовать при сопоставлении объемных изменений в результате химической реакции.

В качестве типичных примеров рассмотрим изменения молярных объемов фаз низкого давления в реакциях



где M = Zn, Ca.

Расчет проводили по формуле

$$V = V_0 \left(1 - \frac{U}{D} \right), \quad (18)$$

полученной комбинацией уравнений (1) и (2). Здесь V и V₀ — конечный и исходный объемы тела, D и U — волновая и массовая скорости (см. раздел II). В случае ZnS значения U и D могут быть определены из экспериментальной ударной адиабаты,⁸⁸ для CaS — из адиабаты, восстановленной с помощью уравнений (10) по ультразвуковым измерениям B₀ (64 ГПа) и B'₀ (4.2). Для смесей Zn + S и Ca + S массовые скорости вычислим аддитивным способом из адиабат элементов (см. табл. 2) по уравнению (16). Определив U_{1,2} для ряда значений давления и зная плотности смесей, по формуле (15) можно вычислить D_{1,2}, а затем по уравнению (18) — значения V. Для установления зависимостей P = f(V) использованы следующие характеристики:

для Zn + S

$$D = 2.085 + 1.804 U, \rho = 3.95 \text{ г·см}^{-3};$$

для ZnS

$$D = 3.13 + 1.30 U, \rho = 4.085 \text{ г·см}^{-3};$$

для Ca + S

$$D = 2.93 + 1.13 U, \rho = 1.73 \text{ г·см}^{-3};$$

для CaS

$$D = 4.95 + 1.30 U, \rho = 2.61 \text{ г·см}^{-3}.$$

Поскольку при синтезе сульфидов цинка и кальция выделяется тепло (Q), надо учесть дополнительное «тепловое давление» ΔP_Q, которое в соответствии с моделью Ми–Грюнайна можно приближенно (при условии ΓV = const) вычислить по уравнению

$$\Delta P_Q = \frac{2\Gamma Q}{V(\Gamma + 2) - \Gamma V_0}. \quad (19)$$

Для ZnS и CaS значения Q соответственно равны 191.8 и 473.2 кДж·моль⁻¹ (см.⁸⁹). Фактически в ударных волнах синтез проходит не более чем на 50%, поэтому в уравнении (19) будут использованы величины 0.5 Q, Γ = 0.68 для ZnS (см.⁸⁸) и 1.41 для CaS.⁹⁰

Наконец, надо учесть изменение теплового эффекта вследствие различной сжимаемости смеси и соединения — продукта синтеза. Разность работ ударного сжатия

$$E_c = \frac{P(V_0 - V)}{2}$$

смеси и продукта в системе M + S → MS обуславливает уменьшение Q на величину

$$\Delta E_c = E_c(M + S) - E_c(MS).$$

Результаты вычислений V = f(P) с помощью приведенных выше соотношений, а также значения P* нагретых соединений, полученные суммированием P и ΔP_Q, приведены в табл. 7. Как видно из этой таблицы и зависимостей, представленных на рис. 10, при образовании ZnS кривая Гюгонни в координатах P–V отклоняется в сторону увеличения объема, а при синтезе CaS — в сторону уменьшения объема, причем по мере роста давления различие уменьшается.

Последний результат важен для понимания процессов, происходящих, например, при ударном сжатии смеси Mo + 2Si. В работе⁹¹ в интервале давлений 6.5–7 ГПа зафиксирован излом на зависимости P–V в сторону уменьшения объема, который авторы трактуют как результат

Таблица 7. Изменение молярных объемов при ударных синтезах M + S → MS.

P, ГПа	V (см. ^а)	E _c (см. ^б)	V (см. ^а)	E _c (см. ^б)	Q (см. ^б)	ΔP _Q , ГПа	P*, ГПа
Смесь Zn + S			Соединение ZnS				
0	24.68	0	23.86	0	95.9	0	0
3	21.98	4.05	22.35	2.25	94.1	2.93	5.93
6	20.62	12.2	21.23	7.9	91.6	3.06	9.06
9	19.71	22.35	20.35	15.8	89.35	3.17	12.17
12	19.03	33.9	19.62	25.45	87.45	3.27	15.27
15	18.50	46.35	19.01	36.4	85.95	3.37	18.37
Смесь Ca + S			Соединение CaS				
0	41.70	0	26.74	0	236.6	0	0
5	33.32	20.95	24.99	4.37	220	13.0	18.0
10	29.31	61.95	23.70	15.2	189.8	12.4	22.4
15	26.77	112.0	22.69	30.4	155.0	11.0	26.0
20	24.95	167.5	21.87	48.7	117.8	9.0	29.0
25	23.56	226.7	21.18	69.5	79.4	6.5	31.5

^а В см³·моль⁻¹; ^б в кДж·моль⁻¹.

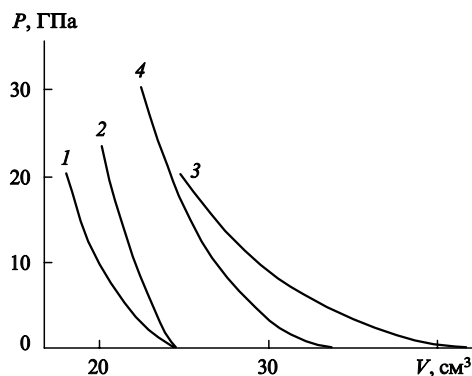
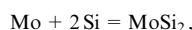


Рис. 10. Кривые ударной сжимаемости смесей.
1 — Zn + S, 2 — ZnS, 3 — Ca + S, 4 — CaS.

плавления кремния и соответствующего увеличения сжимаемости смеси. Они предположили, что жидкий кремний, обволакивая частицы молибдена, препятствует их деформации и затрудняет химическое взаимодействие. Однако те же авторы трактуют частичное взаимодействие в той же системе, зафиксированное в экспериментах с сохранением, как реакцию твердого молибдена с расплавленным кремнием.⁹² По мнению Вриландта,⁹³ реакции титана, ниобия, молибдена с кремнием проходят по гетерогенному (твердо-жидкому) механизму. Излом на кривой $P-V$, обнаруженный в работе⁹¹, может быть обусловлен реакцией



сопровождающейся уменьшением объема на 27.7% (см.⁹⁴). Тепловой эффект реакции ($132 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) не влияет на соотношение объемов, так как увеличивает объем продукта всего на несколько процентов.

Возможно, аналогичные процессы имеют место и при ударном сжатии смеси $\text{Al} + \text{SiO}_2$. Авторы работы⁹⁵ интерпретировали излом на адиабате этой смеси с уменьшением объема как переход кварц $\rightarrow$ стишовит. Однако химическое взаимодействие с образованием Al_2O_3 также сопровождается уменьшением объема и гораздо большим выделением энергии ($619 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для стехиометрического состава), что делает эту реакцию предпочтительней. Кроме того, излом на ударной адиабате для смеси зафиксирован при 20 ГПа, тогда как фазовый переход в чистом кварце — при 38 ГПа. Анализ ударных адиабат смеси и соединения, проведенный Воскобойниковым по методу, изложенному в статье⁹⁶, показал, что химическая реакция в данном случае более вероятна, чем фазовый переход.

Решить вопрос — произошел фазовый переход или химическое превращение с уменьшением объема при ударном сжатии — можно, измерив температуру, так как тепловой эффект при химической реакции, как правило, на порядок превышает тепловой эффект при полиморфном превращении. Например, ударные адиабаты для CS_2 и C_6H_6 имеют изломы с уменьшением объема при $P > 6$ ГПа,⁹⁷ которые можно трактовать как фазовые переходы. Однако результаты оптических измерений показали,⁹⁸ что при этих давлениях температура среды скачком возросла более чем на 250°C , что свидетельствует о протекании химической реакции (в данном случае деструкции молекул). Если в процессе химического превращения при ударном сжатии уменьшение объема мало, то тепловое расширение может его скомпенсировать и на адиабате будут отсутствовать заметные отклонения. Например, в случае фторорганических соединений изменения объема незначительны,⁹⁹ а изменение температу-

туры велико: при $P > 22$ ГПа температура (вследствие деструкции) скачком увеличилась на 500° (см.¹⁰⁰). Аналогично при ударном сжатии тефлона при $P > 34$ ГПа обнаружено резкое увеличение скорости звука за фронтом УВ при практически гладкой ударной адиабате.¹⁰¹ В докладе¹⁰² сообщено о фиксации химического взаимодействия (подтвержденного опытами с сохранением) в смеси $\text{Nb} + \text{Si}$ по скачкообразному увеличению скорости звука.

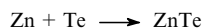
Еще одним методом фиксации физико-химических превращений при динамическом нагружении является исследование затухания УВ. Из общих физических соображений следует¹⁰³

$$\frac{\partial D}{\partial \tau} = \frac{c}{c + U - D},$$

где c — скорость звука за фронтом УВ. При фазовом превращении с повышением плотности значение D увеличивается, а U уменьшается, следовательно, скорость затухания будет расти.

Результаты таких измерений в ударно-сжатых смесях металлов и оксидов показали резкие изменения кривых $P = f(\tau)$ при достижении определенных значений давлений.¹⁰⁴ Так, затухание УВ в смеси $\text{Mg} + \text{SiO}_2$ возросло в интервале 24.0–28.8 ГПа (на толщине образца 2 мм) в 5 раз, в $\text{Mg} + \text{TiO}_2$ при 29.6–31.2 ГПа вдвое, в $\text{Mg} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 18.8–23.6 ГПа втрое и в смеси $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 17.1–22.8 ГПа в 4 раза по сравнению с монотонным изменением скоростей вне этих диапазонов давлений. Во всех случаях объем продуктов был меньше, чем исходной смеси, и, соответственно, в результате реакции отклонение кривой сжимаемости должно отличаться по знаку от отклонения при УВ-реакциях с увеличением объема.

Авторами работы¹⁰⁵ изучена твердофазная реакция



в процессе ударного сжатия холодной и нагретой смесей. При подогреве смеси до 242°C волновая скорость скачком увеличилась на $0.7 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$. Поскольку при этой температуре начинается экзотермическая реакция, скачок скорости УВ можно объяснить подпиткой волны энергией химической реакции. Увеличение скорости УВ в результате экзотермической реакции установлено и в реагирующей смеси $\text{Zn} + \text{S}$.¹⁰⁶

Начиная с 1993 г., американские исследователи стали применять пьезоэлектрические датчики для измерений давлений в ходе химических превращений; в частности, в системе $\text{Ti}-\text{Si}$ зафиксировано протекание реакции в микросекундном диапазоне. Обзор работ по этой теме можно найти в статье¹⁰⁷.

в. Оценка времени реакции по механическим изменениям в ампулах сохранения

Измерения температуры и кинематических характеристик являются достаточно трудоемкими, поэтому они не могут служить экспресс-методами для оценки продолжительности химического превращения в процессе ударного сжатия. Учитывая, что ударный синтез происходит главным образом в аксиальной части цилиндрических ампул — в маховском шнуре, размер которого зависит от поступающей энергии, реакцию можно обнаружить по изменению диаметра маховского шнура и по его воздействию на дно ампулы (откольной тарелке) после прохождения УВ в цилиндрической ампуле сохранения.¹⁰⁸

Так, при одинаковых условиях ударного эксперимента в случае смеси $\text{Sn} + \text{S}$ диаметр и глубина откола больше, чем в случае SnS ; вес откольной тарелки равен 0.06 и 0.003 г

соответственно. Поскольку скорость движения откольного элемента

$$v = 2U,$$

то для данной системы получаем $v = 4.3 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$. Отсюда кинетическая энергия откольной тарелки $E \approx 60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в случае смеси и $\sim 3.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ — в случае соединения. Разность в $\sim 57 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответствует приросту энергии, равному вкладу теплового эффекта химической реакции в энергию маховской волны. Эта разность соответствует химическому превращению на 30%, что близко к определению выхода реакции с помощью температурных и кинематических измерений.

В системе Sn + Te аналогичные особенности откола наблюдали при использовании более мощных ВВ ($D_0 = 7.3 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$) и, соответственно, при большем давлении начала химического превращения, зафиксированного в кинематических измерениях.

В исследованиях отколов в ампулах сохранения при ударном сжатии смесей Ti + C и Zn + S показано, что при использовании в первом случае ВВ со скоростью детонации $6.2 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$, а во втором — $7.2 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ образуются соединения с выходами ~ 7 и $\sim 90\%$ соответственно.¹⁰⁹ В этой же работе установлено закономерное уменьшение диаметра маховского шнура с увеличением разности жесткостей (ρc^2) оболочки и содержимого цилиндрической ампулы. Жесткости образовавшихся соединений TiC и ZnS больше, чем жесткости соответствующих смесей, поэтому с уменьшением разности ρc^2 оболочки и вещества маховская область в ударно-обжатом материале расширяется.

При эндотермических превращениях маховский шнур сужается. Так, при ударном сжатии CuCl в осевой области цилиндрической ампулы (на расстоянии примерно двух диаметров после торца) возник темный маховский шнур, который при движении монотонно расширялся сверху вниз (в форме конуса). После достижения определенной интенсивности содержащееся в маховской зоне вещество расплавилось, при этом шнур сузился; при дальнейшем движении ко дну ампулы он снова расширялся до момента следующего плавления порошка.

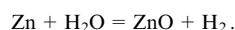
2. Твердофазные реакции

Образование фаз высокого давления в результате химического превращения свидетельствует о протекании реакции в зоне высокого давления. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по реакциям распада и синтеза. В первом случае взаимодействующие атомы находятся внутри молекул или координационных полиэдров кристаллов, т.е. практически контактируют друг с другом, распад происходит мгновенно, время требуется только для сепарации новой фазы и роста ее зерен. Во втором случае необходимо диспергирование частиц, их перемешивание, разрыв химических связей и диффузия атомов реагентов с последующим формированием продуктов и ростом их зерен. Очевидно, что процессы распада протекают быстрее, чем синтеза.

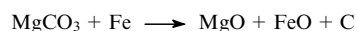
Действительно, при диспропорционировании Al_2SiO_5 на Al_2O_3 и SiO_2 под действием сильных УВ образуется фаза высокого давления SiO_2 со структурой стишовита.^{110, 111} Аналогичные фазы появляются при ударном сжатии ZnBaGeO_4 ,¹¹² Mg_2SiO_4 (см.¹¹³), ZrSiO_4 .¹¹⁴ Фаза высокого давления нитрида бора (с-BN) получена в результате ударного диспропорционирования $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$.¹¹⁵ В статьях^{116, 117} опубликованы данные по взрывному разложению органических веществ, смешанных с ВВ, с образованием алмаза в качестве продукта детонации. В работе¹¹⁸ показано, что при сжатии PbO мощными УВ в цилиндрической ампуле процесс

диспропорционирования происходит за фронтом падающей волны, а в отраженной волне, проходящей уже через смесь, идет разделение компонентов с аккумуляцией выделившегося свинца в маховской области. Следовательно, химическое превращение происходит в интервале между падающей и отраженной волнами за время 10^{-7} – 10^{-6} с.

Вода при высоком давлении приобретает свойства кислоты. В такой воде должны растворяться металлы, стоящие в ряду напряжений перед водородом. С учетом этого мы осуществили ударное сжатие смеси порошка цинка и льда в цилиндрических ампулах сохранения (перед подрывом охлажденных жидким азотом) с использованием мощных взрывчатых веществ ($D_0 \geq 6.2 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$). Анализ сохраненного продукта показал образование оксида цинка и водорода согласно реакции



Продукты реакции не могут быть результатом пиролиза воды, так как температура ампулы после подрыва лишь немного превышала комнатную. Аналогичные реакции протекают в случае других металлов (B, Al, Ga, Ge, Ti, Zr, Nb, Cr, Mo, W, Mn), растворяющихся в кислотах, т.е. химическое превращение действительно происходит в зоне высокого давления.¹¹⁹ Аналогичный эксперимент проведен¹²⁰ с использованием цилиндрической ампулы с большим резервуаром (см. рис. 3,с), в котором рассеивались и закалялись продукты реакции. В результате была получена кубическая модификация ZrO_2 — фаза высокого давления. По реакции



синтезирован гексагональный алмаз (лонсдейлит).¹²¹

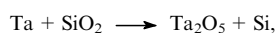
Рассмотрим еще один аспект, который также свидетельствует об ударно-волновом характере химических превращений. Как известно, термодинамика оперирует с положительными давлениями. Выше отмечено, что с помощью ударно-волновой техники можно получить отрицательные давления, при которых могут образоваться рыхлые структуры.

При ударном сжатии Nd_2O_3 зафиксировано¹²² образование модификации, названной Е-фазой. Спектральный анализ показал наличие в ней SiO_2 ($\sim 30\%$), источником которого (и это доказано экспериментально) были микроотколы от внутренней поверхности (главным образом от дна и в меньшей степени от стенок) ампулы сохранения. Однако плотность Е-фазы оказалась равной $1.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, т.е. значительно меньше плотности исходного оксида неодима ($7.42 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и даже кварца ($2.65 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). В очень небольшом количестве были получены монокристаллы этой фазы, имеющие моноклинную решетку ($a = 7.5$, $b = 8.7$, $c = 10.3 \text{ Å}$; $\beta = 104^\circ$) и низкий коэффициент светопреломления ($n_g = 1.57$, $n_m = 1.56$, $n_p = 1.54$); тогда как показатель преломления исходного оксида неодима равен 2.10. Е-Фаза оксида неодима не растворяется в кислотах и щелочах, выдерживает без разложения высокую температуру с обратимым изменением окраски — от белого до фиолетового цвета. Попытки воспроизвести ее при ударном сжатии смесей $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Si}$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{SiO}$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ с использованием всевозможных ВВ не увенчались успехом: при любых соотношениях реагентов получались обычные силикаты неодима разного состава с высокими плотностями и показателями преломления. По-видимому, реакционная способность откольных частиц резко отличается от реакционной способности объемного образца вследствие того, что при отрыве от сплошного тела в них увеличивается концентрация разорванных химических связей.

Аналогичный факт установлен при ударном сжатии смеси $\text{Zr} + 2\text{S}$. Обнаружено образование ZrS_2 с «сокращенными» параметрами элементарной ячейки.¹²³ Детальное исследование этого продукта показало, что он является

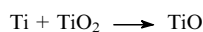
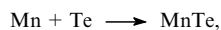
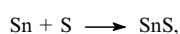
твердым раствором типа $Zr_{1-x}Fe_xS_2$. Источником железа также была ампула сохранения (при использовании кварцевых вкладышей в ампулах этот раствор не образуется), причем выход продукта зависел от гладкости внутренней поверхности ампулы. Последнее означает, что микроотколы железа происходят в царапинах на внутренних стенках. Существенно, что при ударном сжатии смеси ZrS_2 с железным порошком твердый раствор не образуется. Он не может быть получен и термическим методом, так как ударно-синтезированный продукт при нагревании распадается на ZrS_2 и FeS .

Если в качестве реагентов использовать откольные микрочастицы, то в случае элементов с одинаковыми электроотрицательностями (тепловой эффект реакции равен нулю) термодинамическая ситуация может измениться. В качестве примера приведем реакцию



которая невозможна при нормальных условиях, но протекает при ударном сжатии SiO_2 в танталовой ампуле.¹²⁴

Поступление откольных микрочастиц железа из стенок цилиндрической ампулы в обжимаемый материал зависит от его плотности (чем больше плотность, тем меньше поступление) и физико-химических процессов, протекающих при ударном сжатии. Так, при фазовом превращении BN загрязнение образца железом из цилиндрической ампулы возрастает в 5 раз при увеличении выхода плотной фазы с 45 до 85%; при ударном сжатии PbO , PbF_2 и ZnS загрязнение железом увеличивается вдвое, если в этих веществах происходят фазовые превращения, по сравнению с ударным сжатием фаз высокого давления, в которых превращения отсутствуют. При ударных синтезах



продукты загрязнены железом вдвое ($MnTe$, TiO) или даже на два порядка (SnS) больше, чем при тех же условиях в инертных соединениях того же состава. Соответственно, при ударном разложении $CdCO_3$ до CdO , сопровождающемся понижением температуры и увеличением плотности, загрязнение железом уменьшается на порядок.

Дополнительным аргументом в пользу вывода о способности конденсированных тел к химическим превращениям в ударно-волновом режиме может служить факт протекания реакции главным образом в аксиальной части цилиндрической ампулы — в маховской зоне.^{91, 94} Этот результат долгое время казался очевидным, так как в маховском шнуре давление и температура максимальны, в примыкающем к нему слое они уменьшаются и реакция проходит частично; у стенок ампулы, где термодинамические параметры минимальны, смесь не реагирует вовсе. Однако непонятно, почему тепло, выделяющееся в ударно-обжатой смеси (где степень химического превращения по экспериментальным данным составляет $40 \pm 10\%$), не инициирует процесс в остальной части образца, контактирующей с горячей зоной?

В работе¹²⁵ показано, что причина этого — высокое давление в маховской зоне, приводящее к понижению температуры реагирующей смеси (см. выше — куполообразное изменение температуры при ударном сжатии смеси $Sn + S$, рис. 8). Если высокое давление занижает тепловой эффект (при дальнейшем повышении давления он может стать равным нулю — «холодный синтез»), то что происходит в синтезированном веществе после спада давления? Поскольку процесс сжатия — расширения обратим, тепло должно выделяться после спада давления, но почему тогда оно не ини-

цирует химическую реакцию в разгруженном образце в области, прилегающей к оси ампулы?

Ответ на этот вопрос требует специального изучения, но в первом приближении можно предположить, что в ходе разгрузки в области отрицательных давлений вещество попадает в некий дополнительный минимум на потенциальной поверхности. Возможно, этому минимуму соответствует упорядоченная решетка дефектов или дислокаций, так как ни одно вещество, синтезированное нами методом взрыва, не имело плотности, равной стандартному значению. Например, при нагревании ударно-синтезированного $CsTe$ происходит увеличение его плотности, сопровождающееся экзотермическим эффектом при $410^\circ C$, хотя и после двухчасового выдерживания при $700^\circ C$ не удалось полностью перевести соединение в нормальное состояние (даже достичь значения плотности исходной смеси).¹²⁶ Следовательно, при ударно-волновом синтезе получается вещество с новым комплексом свойств. Сам факт частичного прохождения экзотермических реакций при ударном сжатии в ампулах сохранения можно рассматривать как еще один критерий наличия (или отсутствия) химического взаимодействия твердых тел в зоне высокого динамического давления.

V. Механизм сверхскоростной твердофазной реакции

Рассмотренные выше факты, свидетельствующие о прохождении твердофазных синтезов в ударно-волновом режиме, требуют нетривиального объяснения, так как скорость обычной диффузии в твердых телах значительно (на порядки) меньше той, которая обеспечивает протекание химической реакции за микросекундные промежутки времени. Исследователи объясняли сверхбыструю диффузию атомов в ударно-сжатых материалах рядом факторов: огромной концентрацией дефектов, пластической деформацией,^{127, 128} гетерогенным нагревом компонентов с разной жесткостью,¹²⁹ снижением энергии активации из-за разрушения кристаллической решетки при фазовых переходах^{130, 131} или плавления одного либо всех реагентов.¹²⁷ И хотя все эти факторы способствуют уменьшению энергии активации и ускорению диффузии, их недостаточно, чтобы объяснить механизм сверхбыстрого перемешивания компонентов реагирующей смеси и сепарацию продуктов реакции, пороговый характер давления реакции и другие экспериментальные данные.

Нами выдвинута гипотеза сверхскоростной вынужденной диффузии компонентов смеси за счет разности их массовых скоростей при ударном сжатии,⁸⁵ которая получила экспериментальное подтверждение в работах^{132, 133} (см. также^{134, 135}). В самом деле, если твердые реагенты 1 и 2 имеют одинаковые механические свойства, а именно одинаковые ударные адиабаты и, следовательно, массовые скорости ($U_1 = U_2$), то движение материала за фронтом ударной волны напоминает движение шахматной доски с неизменяющимися и непересекающимися черными и белыми клетками. Если же разноцветные клетки движутся с разными скоростями, то их разность будет скоростью вынужденной диффузии ($U_d = U_1 - U_2$), которая приводит к деформации и взаимопроникновению клеток. Существенно, что U_d будет расти с увеличением давления, а это противоречит обычным представлениям о замедлении диффузии при уплотнении вещества. На основе данной модели можно сразу найти время проникновения одних частиц в другие (время перемешивания) и, следовательно, продолжительности реакции можно определить как

$$\tau \approx \frac{d}{U_d},$$

где d — размер зерна. Так, при $U_d = 1 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ и $d = 0.1 \text{ мм}$ получаем $\tau \approx 10^{-7} \text{ с}$.

Строго говоря, за скорость вынужденной диффузии в гетерогенной смеси надо брать не $\Delta U_{1,2}$, а долю этой величины, учитывая разгрузку жесткого компонента в более мягкое тело. Для большинства веществ при средних давлениях эта доля близка к $1/2$, поэтому характерное время диффузии (перемешивания) следует определять по формуле^{80, 136}

$$\tau = \frac{2d}{\Delta U_{1,2}}.$$

Зная ударные адиабаты для Sn, S и Te, можно легко найти, что для смеси Sn + S (частицы размером 100 мкм) $\tau = 0.3 \text{ мкс}$ достигается при 10 ГПа, а для смеси Sn + Te (частицы того же размера) $\tau = 0.8 \text{ мкс}$ — при 50 ГПа. Это согласуется с экспериментальными данными с учетом разброса размеров частиц и погрешностей измерений давлений в реагирующей смеси.

Как происходит взаимное проникновение частиц? Анализ разных вариантов этого процесса показал, что наиболее вероятной является следующая модель: при прохождении ударной волны через гетерогенную смесь порошков происходит дробление зерен (за счет разгрузки более жесткого материала в более мягкие зерна) на блоки размером до 50–100 Å (по данным рентгенографических исследований⁴); эти блоки («расколовшиеся шахматные клетки») перемешиваются со скоростью вынужденной диффузии. В таком случае химическая реакция сразу происходит по поверхностям контактирующих блоков, где находится от 20 до 40% атомов. Именно такова степень химического превращения, которую фиксируют описанными выше физическими методами. Вероятно, что реакция на поверхности частиц будет способствовать и контактное плавление соприкасающихся зерен в процессе ударного сжатия.

Продукт реакции обладает иными, чем исходные компоненты, механическими свойствами, в частности U . За счет различия массовых скоростей реагентов и продукта поверхность частиц «очищается» от прореагировавшего слоя, что обеспечивает продолжение химического взаимодействия.

В исследованиях субструктуры продуктов ударного сжатия смесей порошков $M + 2\text{Si}$ ($M = \text{Al, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe}$), выполненных авторами работ^{94, 137–140}, рассмотрены разные стадии твердофазных реакций — дробление зерен перед взаимодействием, взаимное проникновение таких частиц в процессе диффузии и, наконец, химическое взаимодействие. В случае цилиндрических ампул, в которых давление и температура быстро спадают от оси к периферии, на одном образце при движении по радиусу его сечения можно наблюдать переход от смеси компонентов к синтезированным соединениям. Зная закон изменения давления в сечении цилиндрической ампулы, можно определить пороговое значение давления реакции.⁹⁴

Отметим еще одну особенность: по оси цилиндрической ампулы происходит 100%-ное химическое превращение, по мере падения интенсивности УВ к периферии цилиндра реакция проходит лишь частично, а у стенок ампулы не идет вовсе, хотя снижение давления должно привести к увеличению теплового эффекта. Это можно объяснить следующим образом: характерное время разгрузки ударно-сжатого тела в лабораторных экспериментах с диаметрами зарядов 40–60 мм составляет $\sim 10^{-6} \text{ с}$; спад динамического давления от 100 до 1 ГПа означает уменьшение времени действия высокого давления на каждом шаге $\Delta P = 1 \text{ ГПа}$ до $\sim 10^{-8} \text{ с}$, которого недостаточно для взаимной диффузии реагирующих частиц крупного размера. Таким образом, твердофазные химические реакции, инициированные УВ, протекают с

разными выходами при одинаковом давлении в зависимости от его «истории», т.е. результат зависит от того, создано ли оптимальное давление непосредственно с помощью детонации соответствующего ВВ и действует в течение $\sim 10^{-6} \text{ с}$ или оно достигнуто в процессе спада с более высокого уровня и поэтому действует на каждом этапе в течение значительно меньшего времени.

Важной особенностью ударно-волновых реакций является пороговый характер их термодинамических параметров. Для объяснения этого явления предложен ряд критериев. Крюгер с соавт.¹⁴¹ считает, что порог реакции $\text{Ni} + \text{Si}$ определяется критической величиной энергии, необходимой для инициирования взаимодействия; Ийер с соавт.¹⁴² для реакции $\text{Ni} + \text{Al}$ установил пороговое значение скорости волны; Мейерс¹⁴³ полагает, что порог начала реакции $\text{Nb} + \text{Si}$ обусловлен плавлением кремния; Тадхани с соавт.¹⁰⁷ заключил, что порогом взаимодействия твердых тел является предел прочности кристаллических частиц, т.е. ударно-волновая реакция является механохимическим процессом. В соответствии с нашей моделью давление начала реакции определяется временем, за которое фронт вынужденной (за счет разности массовых скоростей компонентов) диффузии пройдет расстояние, равное размеру частицы.

Термодинамические и кинетические аспекты твердофазных реакций, инициированных ударными волнами, рассмотрены в работе¹⁹, в которой также приведены результаты численных экспериментов по изучению механизма этих реакций.

В статьях^{144, 145} теоретически обсуждена возможность твердофазной детонации в результате экзотермической реакции в ударно-волновом режиме. Постоянная скорость УВ в реагирующих смесях порошков цинка и серы, алюминия и фторопласта зафиксирована в работах^{106, 143}. Исследование этого явления представляет фундаментальный интерес.

VI. Заключение

Можно выделить три основных направления исследований химических превращений под действием УВ, которые, по нашему мнению, наиболее перспективны.

Первое направление связано с совершенствованием техники ударно-волнового нагружения, которая позволяет раздельно изменять термодинамические параметры взаимодействующих тел. Так, если расположить один из реагентов в мишени, а из другого сделать метаемый элемент, то можно увеличить разность химических потенциалов реагентов, которые при нормальных условиях имеют близкие или равные электроотрицательности, т.е. малую или даже нулевую теплоту образования, и поэтому не реагируют. Таким примером является смесь $\text{B} + \text{Sb}$, взаимодействие компонентов которой до сих пор не реализовано.

Второе направление ударно-волнового синтеза, не имеющего аналогов в традиционной химии, — это использование откольных микрочастиц в качестве реагентов. В этом отношении интересен кумулятивный эффект, позволяющий из плоских или конических выемок в различных металлах, получать плотные потоки микрочастиц и, изменяя угол кумулятивной выемки, сорт ВВ и расстояние до мишени, регулировать термодинамические параметры реагентов.

Третьим перспективным направлением химического приложения ударно-волновой техники является использование в синтезе отрицательных давлений, которые ведут к получению веществ пониженной плотности, к рыхлым структурам. Такие рыхлые образования в макромасштабе можно получить при ударном сжатии в ампуле сохранения нужного материала с примесью ВВ. После сжатия ампулы и прессования порошка происходит внутренняя детонация и формируется прочная твердая пена.¹⁴⁷ Поры в такой пене можно

регулировать как по концентрации, так и по топографии, что перспективно для применения в качестве катализаторов, учитывая повышение каталитической активности при ударно-волновом воздействии (см. библиографию в работе⁴⁷).

Прикладное значение может иметь динамико-статическое сжатие нанокристаллических порошков. В работах^{148–151} показано, что переход от макро- к наночастицам сопровождается увеличением модуля упругости на десятки процентов. Этот факт обусловлен поверхностной энергией микropорошков. Если в объемном кристалле доля поверхностной энергии ничтожна, то в случае блока со стороной 100 Å и длиной связи атомов 2 Å их число на поверхности равно $6 \cdot 50^2$, т.е. 12% от общего числа. На такую же величину увеличивается потенциальная энергия материала, а поскольку $E \sim BV$, то при неизменном объеме модуль упругости вырастет тоже на 12%, что согласуется с экспериментальными данными. Если удастся спрессовать нанопорошки алмаза до монолитного состояния без увеличения их размеров, их твердость должна быть выше твердости обычного алмазного моно- или поликристалла.

Литература

1. M.D.Knudson, J.R.Asay, C.Deeney. *J. Appl. Phys.*, **97**, 073514 (2005)
2. H.C.Rodean. *J. Chem. Phys.*, **61**, 4848 (1974)
3. P.Boogerd, H.J.Verbeek, M.Stuivinga, A.C.van der Steen, P.J.van der Put, J.Schoonman. *J. Appl. Phys.*, **78**, 5335 (1995)
4. S.S.Batsanov. *Effects of Explosions on Materials*. Springer, New York, 1994
5. Th.S.Duffy, Th.J.Ahrens. *J. Appl. Phys.*, **76**, 835 (1994)
6. А.Н.Афанасенков, Б.М.Богомолов, И.М.Воскобойников. *Журн. прикл. механики и техн. физики*, (4), 137 (1969)
7. И.М.Воскобойников, О.И.Воскобойникова. *Хим. физика*, **21** (8), 5 (2002)
8. Q.Johnson, A.C.Mitchell, L.Evans. *Nature (London)*, **231**, 310 (1971)
9. Q.Johnson, A.C.Mitchell, L.Evans. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 29 (1972)
10. Л.А.Егоров, Е.В.Ниточкина, Ю.К.Орекин. *Письма в ЖЭТФ*, **16**, 8 (1972)
11. F.Müller, E.Schulze. *Z. Naturforsch., A*, **33**, 918 (1981)
12. А.М.Подурец, А.И.Боренбойм, В.В.Пуль, Р.Ф.Трунин. *Изв. АН СССР. Физика Земли*, (6), 26 (1989)
13. С.С.Бацанов. *Неорг. матер.*, **38**, 1330 (2002)
14. Р.Мак-Куин, С.Марш, Дж.Тейлор, Дж.Фритц, У.Картер. В кн. *Высокоскоростные ударные явления*. (Под ред. В.Н.Николаевского). Мир, Москва, 1973. С. 299
15. A.L.Ruoff. *J. Appl. Phys.*, **38**, 4976 (1967)
16. J.Kouam, P.Rochegude. *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 600 (1996)
17. M.H.Rice, R.G.McQueen, J.M.Walsh. In *Solid State Physics*. Vol. 6. (Eds F.Seitz, D.Turnbull). Academic Press, New York, 1958. P. 62
18. R.Boehler, G.C.Kennedy. *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 517 (1980)
19. I.P.H.Do, D.J.Benson. *Int. J. Plast.*, **17**, 641 (2001)
20. Y.Noguchi, K.Kusaba, K.Fukuoka, Y.Syono. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 1469 (1996)
21. Y.Noguchi, M.Uchino, H.Hikosaka, T.Atou, K.Kusaba, K.Fukuoka, T.Mashimo, Y.Syono. *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 509 (1999)
22. T.Mashimo, Y.Zhang, Y.Uemura, T.Kobayashi, T.Sekine, S.M.Gavrilkin, S.S.Batsanov. In *The 5th International Symposium on Impact Engineering*. Cambridge, UK, 2004. P. 11
23. T.Mashimo, M.Uchino, A.Nakamura, T.Kobayashi, E.Takasawa, T.Sekine, Y.Noguchi, H.Hikosaka, K.Fukuoka, Y.Syono. *J. Appl. Phys.*, **86**, 6710 (1999)
24. J.C.F.Millett, N.K.Bourne, I.P.Jones. *J. Appl. Phys.*, **89**, 2566 (2001)
25. D.P.Dandekar, D.C.Benfanti. *J. Appl. Phys.*, **73**, 673 (1993)
26. H.He, T.Sekine, T.Kobayashi, H.Hirosaki. *Phys. Rev. B*, **62**, 11412 (2001)
27. W.J.Nellis, F.H.Ree, M.van Thiel, A.C.Mitchell. *J. Chem. Phys.*, **75**, 3055 (1981)
28. *Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах*. (Под ред. Р.Ф.Трунина). Изд-во ВНИИЭФ, Арзамас-16, 1992
29. А.Ю.Долгобородов, И.М.Воскобойников. *Хим. физика*, **8**, 1118 (1989)
30. М.В.Жерноклетов. *Теплофизика высоких температур*, **36**, 231 (1998)
31. Я.Б.Зельдович, Ю.П.Райзер. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*. Наука, Москва, 1966
32. L.G.Bolkhovitinov, Yu.B.Khvostov. *Nature (London)*, **274**, 5764 (1978)
33. Ю.Б.Хвостов. *Докл. АН СССР*, **294**, 302 (1987)
34. Л.Г.Болховитинов, Ю.Б.Хвостов. *Физика горения и взрыва*, **24** (5), 119 (1988)
35. L.Boshoff-Mostert, H.J.Viljoen. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1245 (1999)
36. J.Touvenin. *C. R. Acad. Sci.*, **258**, 3461 (1964)
37. И.М.Воскобойников, А.Ю.Долгобородов, М.Ф.Гоголя. *Физика горения и взрыва*, **18** (5), 117 (1982)
38. V.W.Yuan, J.D.Bowman, D.J.Funk, G.L.Morgan, R.L.Rabie, C.E.Ragan, J.P.Quintana, H.L.Stacy. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 125504 (2005)
39. A.Polian, D.Vo-Thanh, P.Richet. *Eur. Lett.*, **57**, 375 (2002)
40. O.Ohtaka, H.Fukui, T.Kunisada, T.Fujisawa, K.Funakoshi, W.Utsumi, T.Irifune, K.Kuroda, T.Kikegawa. *Phys. Rev. B*, **63**, 174108 (2001)
41. H.Ledbetter, A.Migliori, J.Betts, S.Harrington, S.El-Khatib. *Phys. Rev. B*, **71**, 172101 (2005)
42. Ю.Н.Рябинин. *Журн. техн. физики*, **26**, 2661 (1956)
43. Д.Д.Гурьев, Ю.А.Гордополов, С.С.Бацанов. *Физика горения и взрыва*, **41** (1), 129 (2005)
44. С.С.Бацанов. *Физика горения и взрыва*, **30** (1), 125 (1994)
45. S.S.Batsanov, S.M.Gavrilkin, L.I.Kopaneva, I.I.Maksimov, M.A.Meyers, H.C.Chen, R.Prümmer, E.E.Seiko, V.A.Vazyulin. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1625 (1997)
46. Г.А.Ададунов. *Успехи химии*, **55**, 555 (1986)
47. С.С.Бацанов. *Успехи химии*, **55**, 579 (1986)
48. D.Bancroft, E.L.Peterson, S.J.Minshall. *J. Appl. Phys.*, **27**, 281 (1956)
49. Л.В.Альтшулер. *Успехи физ. наук*, **85**, 197 (1965)
50. С.Б.Кормер. *Успехи физ. наук*, **94**, 641 (1968)
51. С.С.Бацанов. *Журн. неорг. химии*, **28**, 2723 (1983)
52. B.U.Alder. In *Solids under Pressure*. McGraw-Hill, New York, 1963. P. 385
53. T.Mashimo, K.Nakamura, K.Tsumoto, Y.Zhang, S.Ando, H.Tonda. *J. Phys.: Condens Matter*, **14**, 10783 (2002)
54. D.Zahn, S.Leoni. *Z. Kristallogr.*, **219**, 345 (2004)
55. С.С.Бацанов, Э.М.Мороз, В.П.Кузютин. *Журн. структ. химии*, **11**, 156 (1970)
56. С.М.Гаврилкин, Л.И.Копанева, С.С.Бацанов. *Неорг. матер.*, **40**, 28 (2004)
57. Г.А.Ададунов, О.Н.Бреусов, А.Н.Дремин, В.Н.Дробышев, А.И.Лазарев, С.В.Першин. *Докл. АН СССР*, **202**, 864 (1972)
58. С.С.Бацанов, Е.Д.Ручкин, Л.Н.Травкина, Л.И.Копанева, В.В.Соколов, А.А.Камарзин. *Журн. структ. химии*, **16**, 698 (1975)
59. С.С.Бацанов, Ю.М.Киселев, Л.И.Копанева. *Журн. неорг. химии*, **25**, 1987 (1980)
60. С.С.Бацанов, В.П.Бокарев, Е.В.Лазарева. *Физика горения и взрыва*, **25** (1), 94 (1989)
61. С.С.Бацанов, Г.Е.Блохина, А.А.Дерибас. *Журн. структ. химии*, **6**, 227 (1965)
62. V.D.Blank, S.G.Buga, N.R.Serebryanaya, G.A.Dubitsky, S.N.Sulyanov, M.Yu.Popov, V.N.Denisov, A.N.Ivlev, B.N.Mavrin. *Phys. Lett. A*, **220**, 149 (1996)
63. С.С.Бацанов. *Физика горения и взрыва*, **34** (1), 117 (1998)

64. Т. Akashi, A. Sawaoka, S. Saito, M. Araki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 891 (1976)
65. M. Sokolowski. *J. Cryst. Growth.*, **46**, 136 (1979)
66. Д. В. Федосеев, И. Г. Варшавская, А. В. Лаврентьев, Б. В. Дерягин, В. Л. Буховец, В. В. Матвеев, В. Л. Рузинов, Т. А. Карпухина. *Докл. АН СССР*, **270**, 918 (1983)
67. Т. Akashi, H.-R. Pak, A. Sawaoka. *J. Mater. Sci.*, **21**, 4060 (1986)
68. H. Nameki, T. Sekine, T. Kobayashi. *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1492 (1996)
69. M. Gagnier, H. Szwarc, A. Ronez. *J. Mater. Sci.*, **35**, 3003 (2000)
70. S. S. Batsanov. *NATO Science Series. II Mathematics, Physics and Chemistry*, **140**, 353 (2004)
71. Н. Н. Шевцова, И. Н. Темницкий, С. С. Бацанов. *Журн. неорг. химии*, **32**, 2596 (1987)
72. Г. В. Дорогова, Л. И. Копанева, С. С. Бацанов. *Физика и химия обработки материалов*, (4), 140 (1988)
73. Н. М. Кузнецов. В кн. *Ударные волны и экстремальное состояние вещества*. (Под ред. В. Е. Фортгова, Л. В. Альшулера, Р. Ф. Трунина, А. И. Фунтикова). Наука, Москва, 2000. С. 174
74. С. С. Бацанов, Г. С. Доронин, А. А. Нерченко, В. В. Романьков, А. Е. Стреляев, В. П. Ступников. *Инж.-физ. журн.*, **24**, 354 (1973)
75. R. V. Heimann, J. Kleimann, N. M. Salansky. *J. Cryst. Growth*, **67**, 213 (1984)
76. С. С. Бацанов. *Физика горения и взрыва*, **32** (1), 115 (1996)
77. H. Hornig, J. Kury, R. Simpson, F. Helm, W. von Holle. In *Proceedings of the 11th International Pyrotechnics Seminar*. Vail, Colorado, 1986. P. 699
78. M. V. Boslough. *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 618 (1989)
79. M. V. Boslough. *J. Chem. Phys.*, **92**, 1839 (1990)
80. С. С. Бацанов, М. Ф. Гоголя, М. А. Бражников, Г. В. Симаков, И. И. Максимов. *Физика горения и взрыва*, **30** (3), 107 (1994)
81. С. С. Бацанов, М. Ф. Гоголя, М. А. Бражников, Е. В. Лазарева, Г. С. Доронин, С. В. Клочков, М. Б. Банщикова, А. В. Федоров, Г. В. Симаков. *Хим. физика*, **10**, 1699 (1991)
82. М. Ф. Гоголя, И. М. Воскобойников, А. Ю. Долгобородов, Н. С. Дорохов, М. А. Бражников. *Хим. физика*, **10**, 420 (1991)
83. М. Ф. Гоголя, И. М. Воскобойников, А. Ю. Долгобородов, Н. С. Дорохов, М. А. Бражников. *Хим. физика*, **11**, 244 (1992)
84. М. Ф. Гоголя, М. А. Бражников. *Хим. физика*, **13** (11), 88 (1994)
85. С. С. Бацанов, Г. С. Доронин, С. В. Клочков, А. И. Теут. *Физика горения и взрыва*, **22** (6), 135 (1986)
86. А. Ю. Гордополов, Ю. А. Гордополов, В. М. Федоров, Р. М. Шехвердиев. В кн. *XII Симпозиум по горению и взрыву*. Черногловка, 2000
87. X. Xu, N. N. Thadhani. *J. Appl. Phys.*, **96**, 2000 (2004)
88. M. Uchino, T. Mashimo, M. Kodama, T. Kobayashi, E. Takasawa, T. Sekine, Y. Noguchi, H. Nikosaka, K. Fukuoka, Y. Syono, T. Kondo, T. Yagi. *J. Chem. Phys. Solids*, **60**, 827 (1999)
89. I. Barin. *Thermodynamical Data of Pure Substances. (3rd Edition)*. VCH, Weinheim, 1995
90. A. Grzechnik, P. Simon. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 2337 (1999)
91. K. S. Vandersall, N. N. Thadhani. *J. Appl. Phys.*, **94**, 1575 (2003)
92. K. S. Vandersall, N. N. Thadhani. *Metall. Mater. Trans. A*, **34**, 15 (2003)
93. T. Vreeland. *Scr. Mater.*, **38**, 337 (1998)
94. С. С. Бацанов, С. М. Гаврилкин, Ф. Д. Маркис, М. А. Мейерс. *Журн. неорг. химии*, **42**, 110 (1997)
95. М. А. Подурец, Г. В. Симаков, Р. Ф. Трунин. *Изв. АН СССР. Физика Земли*, (4), 28 (1988)
96. И. М. Воскобойников. *Хим. физика*, **17**, 132 (1998)
97. R. D. Dick. *J. Chem. Phys.*, **52**, 6021 (1970)
98. И. М. Воскобойников. *Хим. физика*, **10**, 672 (1991)
99. Р. Ф. Трунин, М. В. Жерноклетов, Н. Ф. Кузнецов. *Хим. физика*, **11**, 424 (1992)
100. И. М. Воскобойников. *Физика горения и взрыва*, **39** (2), 105 (2003)
101. C. E. Morris, J. N. Fritz, R. G. McQueen. *J. Chem. Phys.*, **80**, 5203 (1984)
102. M. Yoshida, N. N. Thadhani. In *Shock Compression in Condensed Matter -1991*. (Eds S. C. Schmidt, R. D. Dick, I. W. Forbes, D. G. Tasker). Elsevier, New York, 1992. P. 585
103. И. М. Воскобойников, А. Ю. Долгобородов. В кн. *Детонация и ударные волны. Материалы 8 Всесоюзного Симпозиума по горению и взрыву*. Ташкент, 1986. С. 9
104. А. Ю. Долгобородов, И. М. Воскобойников, М. Ф. Гоголя, И. К. Толстов. В кн. *V Всесоюзное совещание по детонации*. Красноярск, 1991. С. 140
105. Д. Л. Гурьев, Ю. А. Гордополов, С. С. Бацанов. *Физика горения и взрыва*, **42** (1), 130 (2006)
106. D. L. Guriev, Y. A. Gordoplov, S. S. Batsanov, A. G. Merzhanov, V. E. Fortov. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 024102 (2006)
107. N. N. Thadhani, R. A. Graham, T. Royal, E. Dunbar, M. U. Anderson, G. T. Holman. *J. Appl. Phys.*, **82**, 1113 (1997)
108. С. С. Бацанов, Е. Е. Андрианова, Е. В. Лазарева. *Хим. физика*, **8**, 1435 (1989)
109. С. С. Бацанов, С. М. Гаврилкин, А. Ю. Гордополов, Ю. А. Гордополов. *Физика горения и взрыва*, **40** (5), 118 (2004)
110. H. Schneider, W. Klee, U. Hornemann. *J. Mater. Sci.*, **15**, 154 (1980)
111. H. Schneider, U. Hornemann. *J. Mater. Sci.*, **16**, 45 (1981)
112. H. Takei, Y. Syono, T. Goto, M. Kikuchi. *Phys. Chem. Miner.*, **10**, 16 (1983)
113. J. Watt, T. J. Ahrens. *J. Geophys. Res. B*, **88**, 9500 (1983)
114. K. Kusaba, Y. Syono, M. Kikuchi, K. Fukuoka. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **72**, 433 (1985)
115. R. Liepins, K. P. Staudhammer, K. Johnson, M. Thomson. *Matter. Lett.*, **7**, 44 (1988)
116. N. R. Greiner, D. Phillips, J. Johnson. *Nature (London)*, **333**, 440 (1988)
117. А. И. Лямкин, Е. А. Петров, А. П. Ершов, Г. В. Сакович, А. М. Ставер, В. М. Титов. *Докл. АН СССР*, **302**, 630 (1988)
118. С. М. Гаврилкин, Ю. Е. Зайчиков, С. С. Бацанов. *Физика горения и взрыва*, **36** (4), 131 (2000)
119. С. С. Бацанов, Е. В. Лазарева, Л. И. Копанева. *Химия высоких энергий*, **16**, 184 (1982)
120. С. С. Бацанов, Д. Л. Гурьев, Л. И. Копанева. *Физика горения и взрыва*, **24** (4), 132 (1988)
121. T. Sekine. *Naturwissenschaften*, **75**, 462 (1988)
122. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. *Физика горения и взрыва*, **1**, 103 (1965)
123. С. С. Бацанов, Л. И. Копанева, Е. В. Лазарева, В. Н. Гаврюшин, В. Н. Исаев, П. В. Порохов. *Физика горения и взрыва*, **26** (5), 129 (1990)
124. M. Kikuchi, Y. Syono, K. Fukuoka, K. Hiraga. *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 97 (1987)
125. С. С. Бацанов. *Физика горения и взрыва*, **42** (2), 128 (2006)
126. С. С. Бацанов, Е. С. Золотова. *Докл. АН СССР*, **180**, 93 (1968)
127. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов. *Успехи химии*, **37**, 898 (1968)
128. S. Raikes, Th. Ahrens. *Geophys. Royal Astron. Soc.*, **58**, 717 (1979)
129. С. С. Бацанов. В кн. *Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах*. Изд-во ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1978. С. 126
130. С. С. Бацанов. *Журн. неорг. химии*, **27**, 1903 (1982)
131. L.-G. Liu. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **71**, 104 (1984)
132. Н. А. Костюков. *Журн. прикл. механики и техн. физики*, (3), 54 (1988)
133. С. С. Бацанов, И. И. Максимов. *Хим. физика*, **9**, 1274 (1991)
134. А. Ю. Долгобородов, И. М. Воскобойников, И. К. Толстов, А. В. Судариков. *Физика горения и взрыва*, **28** (3), 106 (1992)
135. Y. Horie. In *Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena*. (Eds L. E. Murr, K. P. Staudhammer, M. A. Meyers) Elsevier, New York, 1995. P. 603
136. S. S. Batsanov. *Mater. Sci. Eng. A*, **210**, 57 (1996)
137. K. S. Vecchio, L.-H. Yu, M. A. Meyers. *Acta Metall. Mater.*, **42**, 701 (1994)
138. M. A. Meyers, L.-H. Yu, K. S. Vecchio. *Acta Metall. Mater.*, **42**, 715 (1994)
139. S. S. Batsanov, F. D. S. Marquis, M. A. Meyers. In *Metallurgical and Materials Applications of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena*. (Eds L. E. Murr, K. P. Staudhammer, M. A. Meyers). Elsevier, New York, 1995. P. 715
140. M. A. Meyers, S. S. Batsanov, S. M. Gavrilkin, H. C. Chen, J. C. LaSalvia, F. D. S. Marquis. *Mater. Sci. Eng. A*, **201**, 150 (1995)

141. B.R.Krüger, A.H.Mutz, T.J.Vreeland. *J. Appl. Phys.*, **70**, 5362 (1991)
142. K.R.Iyer, L.S.Bennet, F.Y.Sorrell, Y.Horie. In *High Pressure Science and Technology — 1993*. AIP, New York, 1993. P. 1337
143. M.A.Meyers. *Dynamic Behaviours of Materials*. Wiley, New York, 1994
144. L.S.Bennett, Y.Horie. *Shock Waves*, **4**, 127 (1994)
145. Ю.А.Гордополов, В.С.Трофимов, А.Г.Мержанов. *Докл. АН*, **341**, 327 (1995)
146. А.Ю.Долгобородов, М.Н.Махов, И.В.Колбанев, А.И.Стрелецкий, В.Е.Фортон. *Письма в ЖЭТФ*, **81**, 311 (2005)
147. С.С.Бацанов, В.П.Бокарев, И.И.Максимов, В.А.Туманов. *Физика горения и взрыва*, **29** (5), 102 (1993)
148. J.Z.Jiang, J.S.Olsen, L.Gerward, S.Morup. *Europhys. Lett.*, **44**, 620 (1998)
149. Z.Wang, S.K.Saxena, V.Pischedda, H.P.Liermann, C.S.Zha. *Phys. Rev. B*, **64**, 012102 (2001)
150. Z.Wang, Y.Zhao, D.Schiferl, C.S.Zha, R.T.Downs, T.Sekine. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3174 (2003)
151. B.Kiefer, S.R.Shieh, Th.S.Duffy, T.Sekine. *Phys. Rev. B*, **72**, 014102 (2005)

THE FEATURES OF SHOCK COMPRESSION-INDUCED SOLID-PHASE TRANSFORMATIONS

S.S.Batsanov

*Centre for High Dynamic Pressures, All-Russian Scientific Research Institute of Physical-Technical and Radiotechnical Measurements
141570 Mendeleevo, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(495)744–8181*

The results of physicochemical studies of solid-phase transformations under shock compression are analysed. The characteristic time of phase transitions and chemical reactions in shock-compressed solids found experimentally does not exceed 1 microsecond. The possible reasons for ultra-fast atom diffusion are discussed. Hydrodynamic mixing of the reactants is believed to be the most feasible mechanism. Further prospects of the fundamental and applied research in this field are discussed. Bibliography — 151 references.

Received 6th February 2006