

**ТВЕРДОФАЗНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ  
В УДАРНЫХ ВОЛНАХ:  
КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕХАНИЗМ**

УДК 539.63

С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений НПО «ВНИИФТРИ»,  
141570 Менделеево

*Рассмотрено изменение мольных объемов конденсированных тел в реакциях синтеза в твердом состоянии, и показано, что в экзотермических процессах объем системы увеличивается, причем при высоких давлениях наблюдается более значительное увеличение объема, что отражается на кривой ударной сжимаемости реагирующей смеси. Измерения кинематических параметров реагирующей систем в ударных волнах показали, что химическая реакция в заметной степени идет за время  $< 10^{-6}$  с. Температурные измерения позволили установить, что время реакции меньше  $10^{-7}$  с. Предложена модель для объяснения сверхскоростного процесса диффузии и химического взаимодействия твердых тел, основанная на гидродинамическом переносе (со скоростями, равными разности массовых скоростей реагентов) раздробленных ударной волной частиц. Степень химического превращения в ударных волнах соответствует протекающей химическим реакциям по поверхностям доменов размером  $\sim 100 \text{ \AA}$ .*

Химические превращения в результате ударного сжатия обнаружены в первых же экспериментах, в которых было сохранено подвергнутое взрывному воздействию вещество [1]. Последующие исследования химических процессов в ампулах сохранения (см. [2]) привели не только к важным практическим результатам, но и поставили ряд проблем фундаментального характера. Важнейшая среди них — определение скорости твердофазной химической реакции в условиях ударно-волнового нагружения.

Не останавливаясь на многочисленных исследованиях особенностей ударного взаимодействия конденсированных веществ, подробно изложенных в [3–12], проанализируем последние работы, в которых измерялись кинематические или термические характеристики конденсированных реагирующих систем при динамическом нагружении в реальном масштабе времени. Именно такие измерения позволяют построить модели, объясняющие кинетику твердофазных химических реакций в ударных волнах (УВ) и позволяющие наметить направление и перспективы дальнейших исследований.

**ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ ВЕЩЕСТВ  
ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ**

Изучение химических превращений путем измерения сжимаемости реагирующей смеси возможно только в том случае, когда процесс сопровождается заметным изменением объема системы.

Вообще говоря, фазовые превращения под действием высоких давлений должны со-

Т а б л и ц а 1

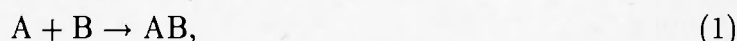
Изменения объема в результате образования соединений при нормальном давлении

Соединение	$V_0, \frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$-\Delta V_r, \frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$Q, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$\Delta V_Q, \frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}}$	$\Delta V_0, \frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}}$
NaCl	27,01	14,00	409,1	26,07	12,1
NaBr	32,15	11,22	361,7	28,71	17,5
NaI	40,83	8,49	293,0	31,26	22,8
CsCl	42,05	45,05	445,2	49,60	4,55
CsBr	47,72	41,74	407,3	49,36	7,62
CuCl	23,78	0,71	156,6	3,18	2,47
CuBr	27,74	-0,90	103,0	2,53	3,43
CuI	33,22	-0,43	65,9	1,70	2,13
CaO	16,76	19,97	646,5	9,21	-10,76
CaS	27,64	14,00	476,0	14,17	0,17
ZnO	14,19	5,42	339,3	2,00	-3,42
ZnS	23,78	0,74	203,3	2,05	1,31
ZnTe	34,00	-4,41	91,5	1,80	6,21
SnS	29,00	2,65	105,8	2,65	0
SnSe	32,55	0,16	88,7	3,60	3,44
SnTe	37,98	-1,28	62,0	3,37	4,65
AlN	12,55	5,21	311,0	2,98	-2,23

проводятся уменьшением объема тела. Если такое превращение приводит только к изменению структуры (фазовый переход 1-го рода), то на кривой сжимаемости должна быть площадка (разного наклона и величины в зависимости от глубины и скорости превращения, а также свойств материала), характеризующая степень уменьшения объема.

Поскольку энтальпия фазового перехода составляет обычно  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  от энергии атомизации тела  $E_a$  [13], тепловая компонента процесса не вносит заметных корректив в объемные изменения. Если же результатом нагружения является изменение химического состава, а тепловой эффект реакции может достигать 60–70 % от  $E_a$  [14], выделяющееся тепло приведет к значительному расширению продукта реакции и вместо уменьшения объема системы можно получить его увеличение.

Исследуем этот вопрос на примере реакции синтеза



где А — металлы 1–3-й групп Периодической таблицы; В — элементы 5–7-й Б групп. Сравнив мольные объемы компонентов смеси и соединения по данным [15, 16], найдем изменения объемов в результате реакций типа (1):

$$\Delta V_r = V_{AB} - (V_A + V_B), \quad (2)$$

которые в табл. 1 сопоставлены с их тепловыми эффектами

$$Q = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}), \quad (3)$$

где  $E_{AA, BB, AB}$  — энергии связей атомов при нормальных термодинамических условиях [14, 17]. В этой же таблице приведены значения роста объема из-за выделившегося в результате

Т а б л и ц а 2

Изменения объема в результате образования соединений при  $p = 10$  ГПа

Соединение	$-\Delta V_r, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$Q, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta V_Q, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$\Delta V_E, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$\Delta V_r, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta V_p}{V_p}, \%$
NaCl	4,32	380,6	19,39	1,38	16,4	63,0
NaBr	2,74	338,7	20,97	2,19	20,4	73,1
NaI	1,84	273,8	21,71	4,16	24,0	74,4
CsCl	6,18	351,3	29,56	4,33	27,7	73,1
CsBr	4,56	319,0	28,58	5,58	29,6	74,3
CuCl	-0,64	149,7	2,53	0,34	3,51	18,3
CuBr	-2,47	95,4	1,98	0,44	4,89	23,2
CuI	-2,61	54,0	1,17	0,57	4,35	17,1
CaO	7,67	615,1	8,77	0,09	1,09	4,7
CaS	4,80	443,9	11,72	0,41	7,33	24,9
ZnO	-0,68	331,9	1,96	0,02	2,66	21,0
ZnS	-2,79	193,7	1,76	0,11	4,66	24,8
ZnTe	-5,53	89,4	1,52	0,38	7,43	36,4
SnS	-0,93	95,0	2,11	0,35	3,39	13,6
SnSe	-2,86	77,0	2,74	0,72	6,32	24,6
SnTe	-1,80	50,2	2,30	1,37	5,47	18,1
AlN	0,45	297,6	1,64	0,02	1,21	9,8

экзотермической реакции тепла, вычисленные по уравнению

$$\Delta V_Q = Q\beta V_{AB}/c_p, \quad (4)$$

где  $c_p$  — теплоемкость и  $\beta$  — объемный коэффициент термического расширения, взятые из [18–22].

Сумма значений  $\Delta V_Q$  и  $\Delta V_r$  будет характеризовать общее изменение объема системы в результате химического взаимодействия:

$$\Delta V_0 = \Delta V_Q + \Delta V_r. \quad (5)$$

Как видно из табл. 1, в большинстве случаев образование химических соединений сопровождается уменьшением объема, но в результате выделения тепла система расширяется, и поэтому, как правило,  $\Delta V_0 > 0$ . Однако здесь следует иметь в виду, что  $\Delta V_0$  будет соответствовать реальности, если реакция произойдет мгновенно и система не успеет остыть. Если же реакция (например, твердофазная) будет идти очень медленно, то тепло будет отводиться в окружающую среду, и тогда  $\Delta V_Q \rightarrow 0$ .

Проанализируем реакцию синтеза при высоком давлении. Зная сжимаемость компонентов и продуктов реакции (1), можно вычислить мольные объемы, энергии сжатия и тепловые эффекты при любом давлении. Проведем расчеты для  $p = 10$  ГПа.

Воспользовавшись известными значениями модулей объемного сжатия  $B_0$  и их производных по давлению  $B'_0$  [2], вычислим сжимаемость тел по уравнению Винета — Ферранте [23]

$$p(x) = p_T [(1-x)/x^2] \exp[\eta(1-x)], \quad (6)$$

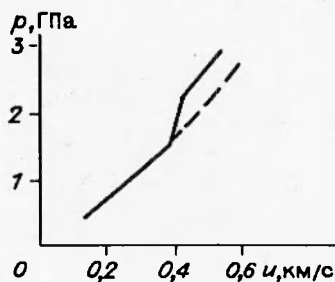


Рис. 1

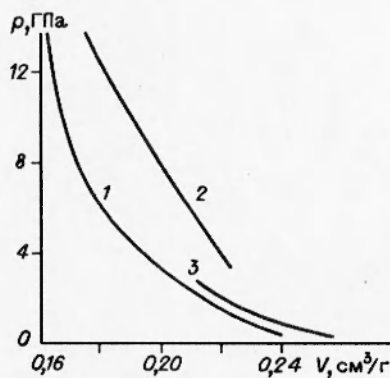


Рис. 2

Рис. 1.  $p - u$ -зависимость детонирующего тротила

Рис. 2. Ударная адиабата смеси  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 5\% \text{Al}$ :

1 —  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 2 — реагирующая смесь, 3 — инертная смесь  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}$

где  $p_T = 3B_0$  ( $p_T$  — тепловая составляющая давления);  $\eta = 1,5(B'_0 - 1)$ ;  $x = (V/V_0)^{1/3}$ ;  $V_0$  — исходный и  $V$  — конечный объемы тела. Задав  $p = 10$  ГПа, рассчитаем объемы смеси и соединения и затем по уравнению (2) — величины  $\Delta V_T$ . Поскольку сжимаемость элементов больше сжимаемости их соединений (см. [24]), получаем, что по абсолютной величине  $\Delta V_T(p = 10) < \Delta V_T(p = 0)$ , как это видно из табл. 2.

Интегрирование уравнения (6) приводит к следующему выражению для энергии сжатия:

$$E_p = (3V_0 p_T / \eta^2) \{ [\eta(1-x) - 1] \exp[\eta(1-x) + 1] \}. \quad (7)$$

Если теперь подсчитать эту энергию для исходных компонентов и продуктов реакции, то разница

$$E_p = [E_p(A) + E_p(B)] - E_p(AB) \quad (8)$$

(если она больше нуля) означает уменьшение на эту величину теплового эффекта реакции при высоком давлении. Тепловые эффекты и значения  $\Delta V_Q$  для  $p = 10$  ГПа, вычисленные по уравнению (4), также приведены в табл. 2.

Наконец, в табл. 2 даны поправки на увеличение объема соединения АВ вследствие его разогрева при ударном сжатии давлением 10 ГПа ( $\Delta V_E$ ), вычисленные также по уравнению (4), где вместо  $Q$  использовано значение прироста внутренней энергии при ударном сжатии

$$dE = (1/2) [p(V_0 - V)]. \quad (9)$$

Результаты суммирования всех объемных изменений

$$\Delta V_p = \Delta V_T + \Delta V_Q + \Delta V_E \quad (10)$$

приведены в последних колонках табл. 2 (здесь  $V_p$  — объем смеси при  $p = 10$  ГПа). Эти значения отвечают адиабатическому процессу, т. е., в принципе, наилучшим образом соответствуют реакциям в УВ.

Таким образом, ударное сжатие смеси, реагирующей с выделением тепла, приводит

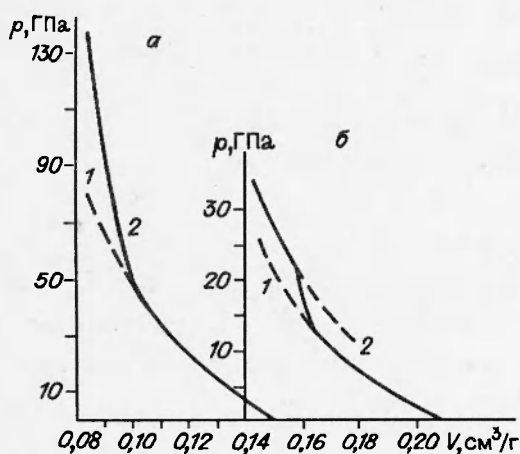


Рис. 3

Рис. 3. Ударные адиабаты систем Sn/Te (а) и Sn/S (б):

1 — смесь, 2 — соединение

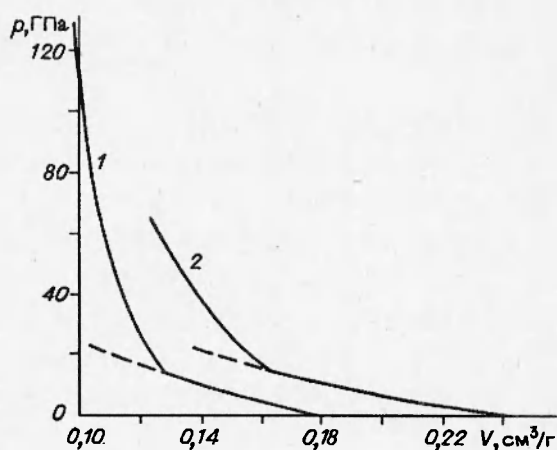


Рис. 4

Рис. 4. Ударная сжимаемость CuI (1) и CuCl (2)

к образованию соединений с увеличением объема в среднем на 71 % для щелочных галогенидов и на 20 % для остальных соединений, приведенных в табл. 2. Это означает, что на кривой ударной сжимаемости реагирующей смеси в начале химического превращения должно быть отклонение в сторону увеличения объема.

### КИНЕМАТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Точность измерения кинематических параметров  $D$ ,  $u$  составляет, как правило, 1–2 %, следовательно, ошибка определения  $V$  не меньше 3–6 %. Поэтому обнаружить на кривых сжимаемости отклонения, вызванные химическим превращением, как видно из данных табл. 2, в большинстве случаев можно только тогда, когда степень превращения во время ударно-волнового нагружения будет больше 30 %.

В особо благоприятных случаях, например в процессах детонации, тепловыделение и расширение системы столь значительны, что легко фиксируются в опыте. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведена зависимость  $p(u)$  детонирующего тротила [25], а на рис. 2 — ударная адиабата смеси  $Pb(NO_3)_2 + Al$  [26], которая описывает процесс, аналогичный детонации.

Фиксация объемных изменений на кривых ударной сжимаемости означает, что процесс идет за время  $\tau < 10^{-6}$  с. В случае детонации этот факт вполне понятен, так как процесс носит внутримолекулярный характер и не встречает каких-либо кинетических затруднений. Если же химическая реакция протекает при высоком давлении в твердой фазе, то диффузионные ограничения делают столь быстрый процесс весьма проблематичным.

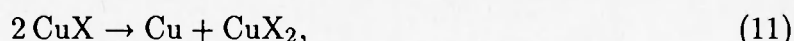
Исследование ударной сжимаемости смеси Sn + S начато в нашей лаборатории в 1969 г. [27] и закончено в 1986 г. [28]. Установлено, что при  $p \geq 15$  ГПа кривая сжимаемости отклоняется в сторону большего объема (рис. 3, а), хотя величина эффекта близка к ошибке опыта (из табл. 2 видно, что при  $p = 10$  ГПа  $\Delta V_p = 13,6$  % и при степени превра-

щения  $\sim 30\%$  погрешность измерения приближается к половине самого эффекта). Более четкое изменение на кривой Гюгонио (рис. 3,б) обнаружено при изучении реакции  $\text{Sn} + \text{Te}$  [29].

Принципиальным результатом этих экспериментов следует считать установление факта протекания реакции взаимодействия конденсированных тел непосредственно за фронтом ударной волны.

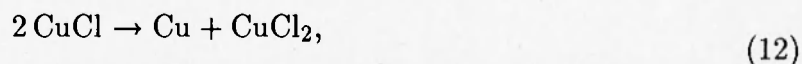
Величина эффекта, как и пороговое значение давления реакции, зависят от условий эксперимента: пористости порошка, размера частиц, длительности нагружения. Поэтому в случае незначительных объемных изменений в ходе реакции и при ее незавершенности в процессе ударного сжатия в определенных условиях опыта отклонений на кривой сжимаемости можно и не зафиксировать (см. [30]).

В последнее время обнаружены фазовые превращения при ударном сжатии  $\text{CuI}$  [31] и  $\text{CuCl}$  [32] (рис. 4), которые интерпретированы нами как реакции диспропорционирования:



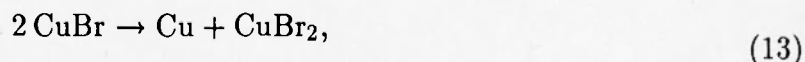
исходя из объемных соотношений в этой системе.

В самом деле, молярные объемы  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuBr}_2$  равны соответственно 39,09 и 45,66  $\text{см}^3$  [33]. С учетом данных [15, 16] по молярным объемам  $\text{CuX}$  и  $\text{Cu}$  получаем для системы



$$\Delta V_r = 47,56 - (7,11 + 39,09) = 1,36 \text{ см}^3/\text{моль}$$

и для системы



$$\Delta V_r = 55,48 - (7,11 + 45,66) = 2,71 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Следует заметить, что в случае  $\text{CuBr}$  распад по схеме (13) установлен экспериментально при высоких статических давлениях [34].

Поскольку объем при химических реакциях увеличивается из-за выделения тепла, представляется более перспективным использовать для фиксации начала химического превращения при высоких динамических давлениях методы прямых тепловых измерений.

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Первые результаты измерений температуры в системе  $\text{Sn} + \text{S}$  опубликованы в [27]. Измерения проводились термопарами через 0,05–0,1 с после взрыва в цилиндрических ампулах сохранения с использованием зарядов из насыпного гексогена. При одинаковых условиях эксперимента значения остаточной температуры  $T_{\text{ост}}$  оказались равными 383, 393 и 403 К для  $\text{Sn}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{SnS}$  соответственно, тогда как для смеси  $\text{Sn} + \text{S}$  в таких же условиях получено  $T_{\text{ост}} = 1380$  К.

В дальнейшем инерционность термопарных измерений была уменьшена до  $10^{-3}$  с [35], затем до  $10^{-4}$  с [36] и, наконец, до времени  $< 10^{-4}$  с [37] за счет использования более тонких проволок и фольг. Однако дальнейшее уменьшение оказалось невозможным из-за механического разрушения термопар. Поэтому для изучения ударного химического взаимодействия в реальном режиме времени использовался оптический пирометр. Поскольку интенсивность излучения  $\sim T^4$ , оптические измерения температуры представляются

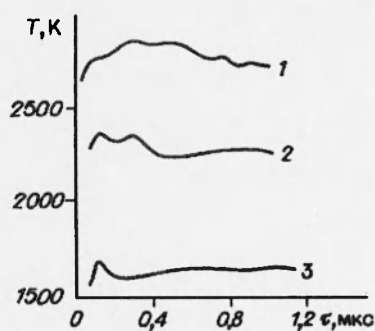


Рис. 5

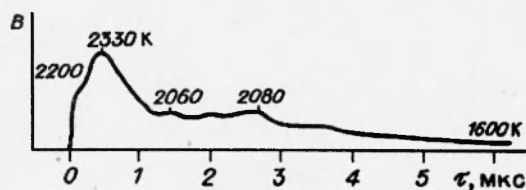


Рис. 6

Рис. 5. Изменение во времени яркостной температуры в смеси Sn + S при  $p = 44,7$  (1),  $33,0$  (2) и  $25,3$  (3) ГПа

Рис. 6. Изменение интенсивности и яркостной температуры в смеси Sn + S при  $p = 40$  ГПа

наиболее удобными для изучения кинетики и механизма химических реакций в ударных волнах.

Были измерены яркостные температуры при ударном сжатии смеси Sn + S, SnS и чистой серы [38, 30] с помощью двухканального оптического пирометра на эффективных длинах волн 720 и 420 нм с разрешением соответственно 20 и 50 нс. Полученные интенсивности пересчитывались на яркостные температуры и осреднялись по длинам волн. Погрешность измерения не превышала 150 К, а температурная разница на разных длинах волн составляла еще меньшую величину.

В инертной среде за время, близкое к времени разрешения установки, происходит подъем  $T$  до максимального значения, затем за  $\sim 0,2$  мкс температура падает на  $\sim 200$  К, после чего уменьшается более плавно.

Иной характер изменения температуры в смеси Sn + S (рис. 5). Здесь наблюдается либо постоянный уровень излучения после первичного пика, либо в течение  $\sim 0,2$  мкс температура монотонно поднимается и затем выходит на постоянный уровень.

На рис. 6 показаны изменение интенсивности излучения  $B$  во времени и яркостная температура смеси Sn + S в характерных точках записи, определенная в опыте с окном из плексигласа. Благодаря большой толщине мягкого окна информация об охлаждении реагирующей системы получена за время  $< 6$  мкс. Существенно, что измеренная оптическим методом температура  $T = 1600$  К близка к значению, найденному термодинамическим методом ( $T = 1400$  К) за время  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  с в ампулах сохранения (см. выше). Это говорит о справедливости предположения о температурной однородности поверхности реагирующей смеси, положенного в основу математической обработки результатов опыта.

Важно также, что уровень излучения реагирующей системы значительно превышал соответствующий для инертного образца при одинаковых условиях нагружения (рис. 7). Количественная оценка степени превращения выполнялась в рамках уравнения Ми — Грюнайзена в предположении постоянства коэффициента Грюнайзена, удельной теплоемкости и теплового эффекта реакции. При этих предположениях обработка опытных данных приводит к значению степени превращения  $\sim 30\%$ , причем при увеличении давления

температура системы сначала растет, а потом падает (табл. 3).

Т а б л и ц а 3  
Ударное давление и температура смеси Sn+S

$p$ , ГПа	$T_{\text{инерт}}$ , К	$T_{\text{эксц}}$ , К	$\Delta T$ , К
24,1	1035	1600	565
31,1	1465	2250	785
37,5	1975	2800	825
41,0	2230	2850	620
43,0	2400	3100	700
45,5	2580	2950	370
52,5	3260	3500	240

Т а б л и ц а 4  
Изменение теплового эффекта реакции ( $Q_0 = 106$  кДж/моль) с давлением

$p$ , ГПа	$E_p$ , кДж/моль			$Q_p$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
	Sn	S	SnS	
15	12	26	26	94
30	46	56	71	75
50	91	94	143	64

Колоколообразный ход прироста температуры за счет выделяющегося при реакции тепла (рис. 8) означает, что по мере увеличения  $p$  действуют две противоположные тенденции. С одной стороны, рост давления способствует образованию SnS, идущему с уменьшением объема (см. табл. 1), но в то же время уменьшается тепловой эффект реакции.

Роль последнего фактора отражена в табл. 4, где приведены значения энергии сжатия, рассчитанные по уравнению (7) для реагирующей смеси Sn + S и продукта реакции SnS, а также величины теплового эффекта, уменьшенные на  $\Delta E_p$  (см. (8)). Соответственно этому уменьшению теплового эффекта следует ожидать и снижение температуры реагирующей смеси с ростом давления. Как следует из табл. 2, такая закономерность должна иметь универсальный характер.

В работах [39, 40] изучены температурные зависимости реакций ударного взаимодействия магния, алюминия и титана с серой в реальном режиме времени. Экспериментальные значения температуры оказались существенно выше, чем рассчитанные для инертных составов или чистой серы, которая обладает наивысшей температурой ударного сжатия из всех исходных компонентов. Химическая реакция в смесях Mg, Al и Ti с серой происходит за 50 нс после ударного фронта со степенью превращения  $\sim 0,2$  для Mg + S и  $\sim 0,5$  для Al + S. При повышении интенсивности ударной волны в последней системе яркостная температура увеличивается:  $T = 2700$  и  $3200$  К при  $p = 26$  и  $40$  ГПа соответственно (рис. 9).

Оптические исследования системы Al + S позволили также установить зависимость интенсивности свечения и кинетики ударного взаимодействия от дисперсности частиц. Из рис. 10 видно, что более дисперсный материал реагирует с большим выделением тепла, причем температура системы растет в течение  $\sim 0,3$  мкс и затем на протяжении  $0,8$  мкс медленно уменьшается. Более крупные частицы ведут себя по-другому: сначала (через  $0,1$  мкс) происходит резкий всплеск яркости свечения, затем следует быстрый спад и медленный рост.

Указанные особенности свидетельствуют о протекании реакции по поверхности частиц и, следовательно, о твердофазном характере химического взаимодействия. В случае крупных частиц реакция прекращается, как только использованы имеющиеся поверхности, и развитие процесса дальше происходит по мере тепловой диффузии атомов вглубь частиц или по мере освобождения их поверхностей от слоя прореагировавшего вещества, если механические свойства последнего заметно отличаются от таковых для исходного



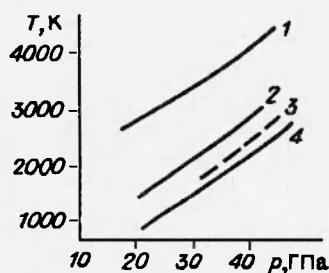


Рис. 7

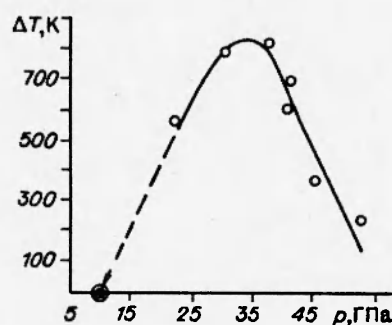


Рис. 8

Рис. 7. Зависимости  $T(p)$ :

1 — полностью прореагировавшая смесь Sn + S, 2 — экспериментальная кривая для смеси, 3 — сера, 4 — инертная смесь

Рис. 8. Прирост температуры из-за экзотермической реакции Sn + S в зависимости от давления (темная точка — экстраполяционное значение давления начала реакции)

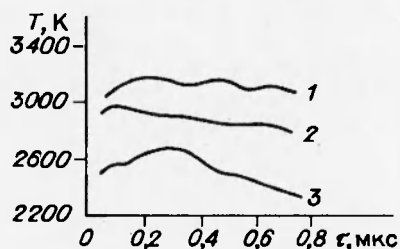


Рис. 9

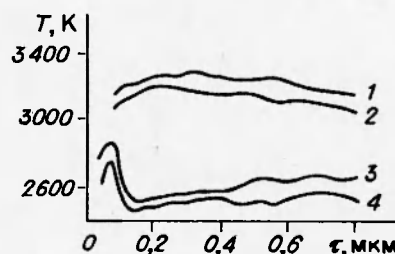


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость яркостной температуры смеси 55 % Al + 45 % S от времени при  $p = 40,3$  (1), 32,2 (2) и 25,7 (3) ГПа

Рис. 10. Зависимость яркостной температуры от времени для составов 35 % Al + 65 % S (1, 4) и 55 % Al + 45 % S (2, 3):

1, 2 — алюминий высокодисперсный, 3, 4 — низкодисперсный

компонента.

Медленная кинетика очень наглядно проявилась при исследовании системы Mg + S с окном из плексигласа. В случае нагружения этой смеси сплавом тротил — гексоген после первичного пика наблюдается вторичный постепенный рост температуры, который происходит в результате развития процесса после спада давления (рис. 11). Этот случай моделирует ситуацию в ампуле сохранения.

Во всех перечисленных примерах температуры ударного сжатия значительно превышают ударный разогрев инертных составов, что должно отразиться на профиле давления. На рис. 12 представлены профили давления в смеси Al + S и индивидуальных веществах Al и S, возникающие при ударе по указанным образцам дюралюминиевой пластиной, разогнанной до скорости 3,5 км/с. Как можно видеть, давление в реагирующей системе существенно превышает таковое для инертных веществ.

Таким образом, измерения кинематических и термических характеристик реагирую-

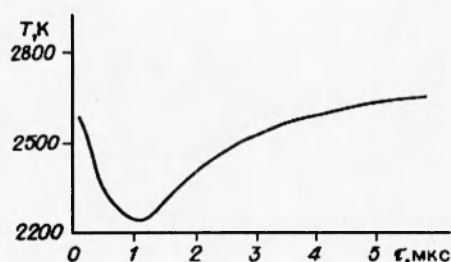


Рис. 11

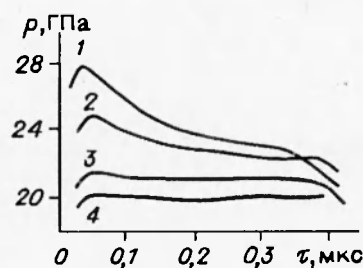


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость яркостной температуры смеси Mg + S от времени

Рис. 12. Профили давления в смеси 55 % Al + 45 % S (1, 2), в сере (3) и алюминии (4):

1 — крупнодисперсный алюминий, 2 — мелкодисперсный

Т а б л и ц а 5

Массовые скорости олова и галкогенов

Элемент	u, мм/мкс при p, ГПа				
	10	20	30	40	50
S	1,15	1,95	2,60	3,16	3,67
Te	0,44	0,81	1,13	1,42	1,69
Sn	0,425	0,74	1,01	1,24	1,445

ших смесей и соответствующих инертных составов позволяют утверждать, что химическое взаимодействие при ударном сжатии конденсированных тел с заметной долей превращения проходит за  $\tau \leq 10^{-7}$  с. Для объяснения этого факта необходимо понять причины и механизм сверхбыстрой диффузии атомов в условиях высоких динамических давлений.

### МЕХАНИЗМ СВЕРХБЫСТРОЙ ДИФФУЗИИ

Как известно из экспериментов, статическое сжатие конденсированных тел приводит к уменьшению подвижных атомов. Вместе с тем многочисленные опыты показали, что физико-химические процессы резко ускоряются, если сжатие сопровождается деформацией сдвига. Поскольку при ударно-волновом воздействии возникают сильные пластические деформации, естественно ожидать ускорения твердофазных химических реакций. Такая точка зрения была впервые высказана в [41] и обсуждалась в работах [4, 5].

Другая возможная причина ускорения диффузии указана в работе [42]: если в результате действия ударных волн произошло разрушение кристаллической решетки, то энергия активации диффузии может уменьшиться до значения, соответствующего жидкости или даже меньшей величины.

В работе [43] рассмотрен еще один механизм возможного снятия кинетических затруднений для диффузии в твердых телах. Если при ударном нагружении в теле происходит фазовый переход 1-го рода, то это приводит к разрыву системы химических связей и превращению атомов в твердых телах в подобие свободных радикалов. Следовательно, согласно этой гипотезе для осуществления твердофазной химической реакции в ударной

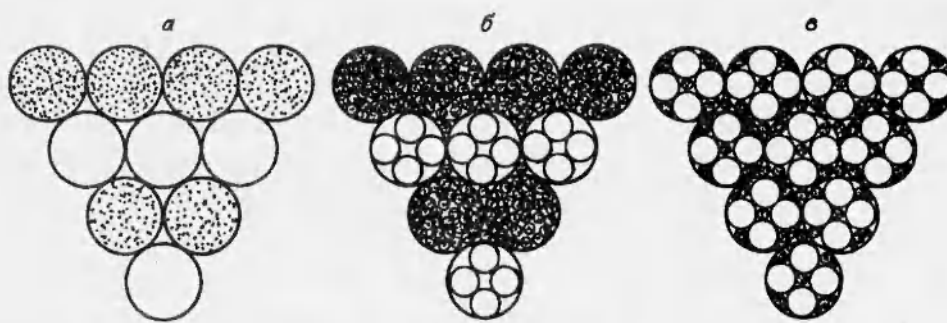


Рис. 13. Механизм смешения в твердофазной реакции между мягкими (светлые) и жесткими (темные) частицами:

*a* — исходное состояние, *b* — в ударном фронте, *в* — за ударным фронтом

волне нужно, чтобы хотя бы один из компонентов смеси испытывал реконструктивный фазовый переход при данных термодинамических условиях.

Высокая скорость диффузии атомов в твердых телах при ударном нагружении в работах [44–49] объяснена большой концентрацией дефектов, дислокаций, градиентов напряжений, химическим сродством примесей и основы, высокой температурой.

Таким образом, изложенные модели объясняют высокие скорости диффузии насыщением твердого тела дефектами и превращением его в квазижидкость или даже в конгломерат свободных радикалов. Однако этих моделей недостаточно для объяснения взаимного перемешивания компонентов смеси, а в ряде случаев — и для объяснения наблюдаемых скоростей диффузии. Следовательно, необходимо привлечение дополнительного механизма, обеспечивающего сверхбыстрое взаимодействие атомов.

В качестве такового в [28] предложена гидродинамическая модель сверхскоростной диффузии, обусловленной разностью массовых скоростей компонентов гетерогенной смеси. Согласно этой модели, полное перемешивание частиц смеси произойдет тогда, когда одна частица пройдет насквозь через другую за время  $\tau = r/\Delta u$ , где  $r$  — размер звена,  $\Delta u$  — разность массовых скоростей компонентов смеси. При  $\tau < 10^{-6}$  с реакция будет влиять на ход кривой Гюгонно; если  $\tau > 10^{-6}$  с, ее влияние отсутствует.

Строго говоря, за скорость вынужденной диффузии в гетерогенной смеси надо брать не  $\Delta u$ , а долю этой величины, учитывая разгрузку более жесткого компонента в более мягкий. Для средних областей давления и большинства адиабат эта доля близка к  $1/2$ , поэтому оценку характерного времени диффузии следует вести по формуле  $\tau = 2r/\Delta u_{12}$ .

Массовые скорости компонентов системы олово–халькоген, рассчитанные по известным ударным адиабатам этих элементов [2], представлены в табл. 5. Видно, что для частиц размером 10 мкм приведенная выше формула дает  $\tau = 28$  нс для смеси Sn + S, тогда как для Sn + Te время диффузии  $\tau = 80$  нс только при  $p = 50$  ГПа, что согласуется с экспериментальными данными по пороговым значениям этих реакций.

Хотя принципиальная картина явления правильно передается предложенной моделью, остается открытым вопрос о механизме взаимного проникновения частиц. В работе [30] высказано предположение, что дробление, предшествующее химическому взаимодействию, идет до уровня доменов, т. е. до кристаллических зерен размером  $\sim 100$  Å [10, 50], которые и проходят друг через друга (рис. 13), контактируя и реагируя своими поверхностями. Тогда при длине связи атомов  $\sim 3$  Å число поверхностных атомов составит  $\sim 20\%$  от общего числа атомов в домене, что соответствует экспериментальным оценкам степени

превращения в первый момент ударного сжатия.

Появление на поверхности исходных зерен химического соединения с механическими свойствами, отличными от таковых у компонентов смеси, приводит к своеобразной очистке поверхностей из-за разницы массовых скоростей основы и покрытия зерна и тем самым к углублению химического превращения. В результате химической реакции размер раздробленных УВ зерен прогрессивно уменьшается и может дойти до уровня дисперсности, соответствующего уже рентгеноаморфному состоянию. Такой случай наблюдался на системе Ge + Se + Te [51], где при ударном сжатии отдельных компонентов при  $T = 93$  К наблюдалось незначительное уширение рентгеновских линий, а нагружение гетерогенной смеси при тех же условиях приводило к получению рентгеноаморфного продукта. При незначительном нагревании последнего происходила кристаллизация соединения  $\beta$ -GeSeTe и частично выделялась исходная смесь компонентов.

В случае близости ударных адиабат компонентов смеси заметного дробления и перемешивания частиц не будет, реакция пойдет только по поверхностям исходных зерен и дальше будет развиваться за счет обычной тепловой диффузии. Именно такой случай реализован в составе Mg + S, где наблюдается прогрессирующее химическое взаимодействие атомов в пострежиме после прохождения ударной волны.

В заключение автор выражает благодарность М. А. Мейерсу и М. Ф. Гогуге за стимулирующие дискуссии и конструктивную критику.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рябинин Ю. Н. О некоторых опытах по динамическому сжатию вещества // ЖТФ. 1956. Т. 26. С. 2661.
2. Batsanov S. S. Effects of Explosions on Materials. New York; Berlin; Heidelberg: Springer-Verl., 1994.
3. Бацанов С. С. Физикохимия импульсных давлений // Инж.-физ. журн. 1967. Т. 12. С. 104.
4. Бацанов С. С. Физикохимия ударного сжатия // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1967. № 14, вып. 6. С. 22.
5. Дремин А. Н., Бреусов О. Н. Процессы, протекающие в твердых телах под действием сильных ударных волн // Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 898.
6. Бацанов С. С. Физико-химические эффекты действия взрыва на вещество // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1970. Т. 6. С. 697.
7. Дремин А. Н., Бреусов О. Н. Физико-химические процессы при ударном сжатии // Вестн. АН СССР. 1971. № 9. С. 55.
8. Бацанов С. С. Препаративные методы химии твердого тела. М.: Мир, 1976.
9. Бацанов С. С. // Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черноголовка: Изд-во ОИХФ, 1978.
10. Бацанов С. С. Неорганическая химия высоких динамических давлений // Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 579.
11. Бацанов С. С. О возможности протекания химических реакций в зоне высоких динамических давлений // Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 1576.
12. Batsanov S. S. On the kinetics of chemical reactions in solids under shock compression // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1993. V. 18. P. 100.
13. Zunger A. Structural stability of 495 binary compounds // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 582.

14. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд-во стандартов, 1986.
15. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969.
16. Villars P., Daams J. Atomic-environment classification of the chemical elements // *J. Alloys and Compounds*. 1993. V. 197. P. 177.
17. Кондратьев В. Н. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
18. *Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. D. Lide. Boca Raton; Ann Arbor; Boston: CRC Press, 1990–1991.
19. Hellwege K.-H., Hellwege A. M. *Zahlenwerte und Funktionen*. Berlin; Heidelberg; New York, 1973.
20. Li H. Refractive index of alkali halides and its wavelength and temperature derivatives // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1976. V. 5. P. 329.
21. Bridgman P. The compressibility of eighteen cubic compounds // *Proc. Amer. Acad.* 1932. V. 67. P. 345.
22. Kelly K. Specific heats of inorganic compounds // *Bull. Bur. Mines*. 1932. N 350. P. 51; 1934. N 371. P. 65.
23. Vinet P., Ferrante J., Rose J. Compressibility of solids // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. P. 9319.
24. Batsanov S. S. The concept of electronegativity and structural chemistry // *Soviet Sci. Rev. Sect. B: Chem. Rev.* 1990. V. 15, pt 4. P. 3.
25. Балинец Ю. М., Карпунин И. А. О начальной фазе процесса инициирования детонации в прессованном тротиле // *Физика горения и взрыва*. 1981. Т. 17, № 1. С. 103–109.
26. Коваленко А. Н., Иванов Г. В. Физико-химические превращения нитрата свинца в смесях с алюминием под действием ударных волн // *Физика горения и взрыва*. 1981. Т. 17, № 4. С. 141–145.
27. Бацанов С. С., Шестакова Н. А., Ступников В. П. и др. Ударный синтез халькогенидов хрома // *Докл. АН СССР*. 1969. Т. 185. С. 330.
28. Бацанов С. С., Доронин Г. С., Клочков С. В., Теут А. И. О возможности протекания реакции синтеза за фронтом УВ // *Физика горения и взрыва*. 1986. Т. 22, № 6. С. 134–137.
29. Бацанов С. С., Гогоуля М. Ф., Бражников М. А. и др. Ударное сжатие реагирующих веществ в системе олово–халькоген // *Хим. физика*. 1991. Т. 10. С. 1699.
30. Бацанов С. С., Гогоуля М. Ф., Бражников М. А. и др. Поведение реагирующей системы Sn + S в ударных волнах // *Физика горения и взрыва*. 1994. Т. 30, № 3. С. 107–112.
31. Бацанов С. С., Максимов И. И., Симаков Г. В., Федоров А. В. Ударная сжимаемость CuI и TlCl // *Физика горения и взрыва*. 1994. Т. 30, № 1. С. 122–125.
32. Симаков Г. В., Максимов И. И., Бацанов С. С. Ударная сжимаемость CuCl и TlI // *Физика горения и взрыва*. 1995. Т. 31, № 4. С. 77–78.
33. Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1954. С. 336, 378.
34. Skelton E., Qadri S., Webb A., et al. Pressure-induced disproportionation in CuBr // *Phys. Lett. A*. 1983. V. 94. P. 441.
35. Гурьев Д. Л., Бацанов С. С. Измерение остаточных температур в цилиндрических ампулах сохранения // *Физика горения и взрыва*. 1986. Т. 22, № 4. С. 111–113.

36. Gur'ev D. L., Batsanov S. S. Experimental technique for the measurement of post-shock temperature // Bull. Amer. Phys. Soc. 1985. V. 30. P. 1320.
37. Бацанов С. С., Гурьев Д. Л. О взаимодействии серы с оловом в ударных волнах // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 2. С. 127–129.
38. Гогоуля М. Ф., Воскобойников И. М., Долгобородов А. Ю. и др. Взаимодействие серы с металлами при ударном нагружении // Хим. физика. 1991. Т. 10. С. 420.
39. Гогоуля М. Ф., Воскобойников И. М., Долгобородов А. Ю. и др. Взаимодействие серы и алюминия за ударными фронтами // Хим. физика. 1992. Т. 11. С. 224.
40. Гогоуля М. Ф., Бражников М. А. О характерных временах химических реакций в гетерогенных системах при динамическом нагружении // Хим. физика. 1994. Т. 13, № 11. С. 88.
41. Alder В. Solids Under Pressure. New York: McGraw-Hill, 1963. P. 385.
42. Бацанов С. С. Химические превращения неорганических веществ при ударном сжатии // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. С. 1903.
43. Бацанов С. С. Фазовые превращения и синтезы неорганических веществ при ударном сжатии // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. С. 2723.
44. Фальченко В. Н. Подвижность атомов в металлах при импульсном нагружении // Металлофизика. 1979. № 76. С. 21.
45. Земский С. В., Рябчиков Е. А., Эпштейн Г. Н. О массопереносе углерода под действием ударной волны // Физика металлов и металловедение. 1978. Т. 46. С. 197.
46. Бекренев А. Н., Наумов Л. А. Воздействие ударных волн на распад алюминиевых сплавов // Металлофизика. 1981. Т. 3, № 1. С. 75–77.
47. Бекренев А. Н., Федоров Б. Н. Массоперенос в никеле под действием ударных волн // Физика и химия обраб. материалов. 1984. № 5. С. 136.
48. Sin W.-C., Salansky N., Glass I. Effects of shock waves on metal-semiconductor interfaces // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 2289.
49. Алексеевский В. П., Джамаров С. С., Ковтун В. И. и др. Массоперенос в металлах, вызванный сходящейся цилиндрической ударной волной // Порошковая металлургия. 1989. № 10. С. 80.
50. Егоров Л. А., Ниточкина Э. В., Орекин Ю. К. // Докл. 1 Всесоюз. симпоз. по импульсным давлениям. М.: Изд-во ВНИИФТРИ, 1974. Т. 1. С. 82.
51. Шевцова Н. Н., Темницкий И. Н., Бацанов С. С. Ударный синтез  $\alpha$ - $\beta$ -модификаций GeSeTe // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. С. 2596.

*Поступила в редакцию 4/VIII 1994 г.,  
в окончательном варианте — 24/IV 1995 г.*

---