

На правах рукописи

ГАВРИЛКИН Сергей Михайлович

**ФИЗИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ИМПУЛЬСНОГО СЖАТИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМАХ СОХРАНЕНИЯ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика,
в том числе физика горения и взрыва

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Менделеево - 2006

Работа выполнена во Всероссийском научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ФГУП «ВНИИФТРИ»)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Бацанов Степан Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Трофимов Владимир Сергеевич

доктор физико-математических наук
Кузнецов Николай Михайлович

Ведущая организация: Институт проблем химической физики
РАН (ИПХФ РАН)

Защита состоится «20» сентября 2006 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 002.092.01. при Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу:

142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Институтская, 8, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

Автореферат разослан « » _____ 2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н.

Гордополова И.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Практическое применение техники взрывного воздействия на химические вещества в ампулах сохранения поставило задачу исследования физической картины распространения и взаимодействия ударных волн в исследуемом материале главным образом в цилиндрической постановке эксперимента.

Сложность динамического нагружения цилиндрического образца зарядами ВВ различного диаметра, приводящими к многократной циркуляции ударных волн, к интерференции прямых и косых волн, к взаимодействию ударных волн со стенками ампулы различной жесткости и толщины, приводит к трудности чисто теоретического описания процессов. По этой причине в настоящей работе указанные задачи решаются экспериментальными методами. Использование кинематических методов измерений в ампулах сохранения затруднено, поэтому о параметрах ударного сжатия и взаимодействия ударных волн можно судить по изменениям физических свойств вещества и механическому поведению самих ампул сохранения.

Одной из наиболее интересных и важных задач физики ударных волн является решение вопроса о времени протекания твердофазного химического превращения при динамическом нагружении. Эта задача решена лишь на отдельных примерах и появление дополнительной информации весьма полезно.

Практически нерешенным к настоящему времени является вопрос о взрывном синтезе кубической модификации BN. Имеется ряд публикаций по поводу частичного превращения гексагонального нитрида бора в кубический, но убедительных доказательств (в виде изученных свойств этого материала, полученного ударным методом, в литературе нет). Получение монокристаллических образцов алмаза, нитрида бора и других сверхтвердых материалов с помо-

щью взрыва было осуществлено только в нашей лаборатории, однако физическая картина движения ударных волн в контейнерах остаточного давления отсутствовала и физические свойства получаемых при этом материалов недостаточно исследованы. Наконец, механизм образования детонационного алмаза несмотря на полупромышленный масштаб производства недостаточно изучен, особенно с самого момента зарождения кластера. В настоящей работе предпринята попытка объяснить возникновение кластеров детонационных алмазов и повлиять на их рост.

Цель работы.

Исследование фазовых переходов и твердофазных химических реакций в детонационных и ударных волнах. Оптимизация систем сохранения с различными способами нагружения и разгрузки веществ, претерпевающих полиморфные переходы. Исследование распространения ударных волн по смесям веществ с большим различием в динамической жесткости в цилиндрических системах сохранения. Изучение твердофазных химических реакций по топографии структуры и состава продуктов в цилиндрических системах сохранения.

Научная новизна.

1. Впервые обнаружен обратимый фазовый переход g-BN в w-BN при нормальном давлении при кратковременном нагревании вюртцитной фазы, полученной взрывным методом.
2. Впервые получен c-BN при импульсном нагревании g-BN под статическим давлением 7 ГПа.
3. Впервые изучено распространение ударных волн в ампулах динамико-статического сжатия (ДСС).
4. Обнаружена и исследована периодическая структура физических свойств материалов, обжатых в цилиндрических ампулах, в результате взаимодействия ударных волн и волн разрежения за первичным фронтом ударной вол-

ны.

5. Впервые обнаружено влияние магнитного поля на детонационный синтез алмаза.

Практическая ценность

Изученное термическое поведение w-BN позволило оптимизировать методы сохранения этой фазы при взрывном воздействии на g-BN.

Оптимизирован метод ДСС, позволивший осуществить полный фазовый переход g-BN \rightarrow w-BN с образованием монолитных образцов с высокими механическими характеристиками. На этих образцах впервые изучена ударная адиабата w-BN.

Разработан способ получения c-BN при небольшом статическом сжатии и импульсном режиме нагревания.

Применение магнитного поля в детонационном синтезе алмаза позволило влиять на размеры кристаллов.

Основные результаты, представляемые к защите

1. Установлены особенности и механизм обратимого термического фазового превращения в нитриде бора. Нагревание w-BN приводит к ограниченному превращению в g-BN в интервале температур 650 - 1050°C, что объяснено возникновением внутреннего давления из-за различия объемов обеих фаз. Обнаружен частичный переход g-BN \rightarrow w-BN на начальной стадии термического превращения исходной вюртцитной фазы.
2. Изучено распространения ударных волн и возникновение трёхударной конфигурации в ампуле сохранения ДСС.
3. Реализован синтез кубического нитрида бора при импульсном нагружении. Формирование c-BN возможно при импульсном нагреве g-BN под небольшим статическим давлением, или детонационным способом с использованием безводородного ВВ.

4. Установлено влияние магнитного поля на детонационный синтез алмаза. Возникновение и рост кластеров детонационных алмазов возможно только при возникновении концентрационной неоднородности продуктов детонации в проводящей зоне детонационного фронта, а применение магнитного поля усиливает стратификацию и повышает размер частиц алмаза.
5. Определено время протекания твердофазных химических реакций по исследованию откольных явлений в ампулах сохранения.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации докладывались на Всероссийской конференции “Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов”, (Москва, 2002), 5-ом Международном Симпозиуме «Impact Engineering» (Кэмбридж, 2004).

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 12 статьях и тезисах 3 докладов.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 84 страницах текста, включает 24 рисунка и 16 таблиц. Список литературы содержит 91 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемых задач, определены цели и методы исследования, рассмотрена научная новизна работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена изучению фазовых превращений нитрида бора и получению фаз высокого давления (ФВД) в различных системах сохранения. В нашей стране изучением фазовых переходов в BN при ударном нагружении длительное время занимались несколько групп исследователей. В Институте проблем химической физики Академии Наук - Г.А. Ададулов, О.Н. Бреусов, А.Н. Дремин, В.Н. Дробышев, С.В. Першин В Сибирском отделении Академии Наук - С.С. Бацанов, Г.С. Доронин и А.А. Дерibas. В ВНИИЭФ – Л.В. Альтшулер, И.Н. Дулин, В.Я. Ващенко, В.Н. Зубарев. Во ВНИИФТРИ С.С. Бацанов, Л.И. Копанева, А.И. Мартынов и др По ампульной методике в ГосНИИМАШ было организовано промышленное получение w-BN в виде порошка.

В публикациях зарубежных авторов описаны эксперименты по получению в ампулах сохранения кубической модификации нитрида бора при высокотемпературном ударном нагружении тонкодисперсной ромбоэдрической и турбостратной фаз BN в количествах, достаточных только для рентгеноструктурного изучения и исследований на электронном микроскопе. Очень низкий выход с-BN авторы объясняют необходимостью полного разрушения структуры решетки исходной графитной фазы, что требует времени, а также высоких температур, соответствующих области стабильности этой фазы, которые в дальнейшем приводят к частичному отжигу ФВД. При обычном ударном сжатии графитной фазы образовывалась – по мартенситному механизму фазового превращения – только вюртцитная модификация. Решение этих задач и рассмотрено в данной главе.

В п. 1.1 проведено исследование термического поведения при нормальном давлении w-BN, полученного ампульным методом. Целью исследо-

вания являлось нахождение условий сохранения ФВД нитрида бора в экспериментах с использованием ампул ДСС.

При проведении исследований по отжигу вюртцитной модификации нитрида бора, образцы помещались в кварцевые ампулы, которые вакуумировались и затем прогревались при температурах от 500° до 1070°С от десятков минут до сотен часов. После охлаждения образцов проводились измерения плотности, съёмка рентгеновских дифрактограмм и ИК-спектromетрия. Для каждой температуры показано наличие определенной, конечной степени превращения, что согласуется с данными А.В Курдюмова. и А.Н. Пилянкевича, полученными при рентгенофазовом анализе образцов. В данной работе был применен более точный метод определения степени превращения по измерению пикнометрической плотности, что позволило выявить особенности фазового превращения на начальной стадии изотермической выдержки образцов. Впервые получено экспериментальное доказательство роста w-BN фазы нитрида бора за счет появления локальных напряжений, при образовании внутри вюртцитной фазы частиц g-BN, имеющих значительно больший объём.

Локальные напряжения внутри частиц, при нормальном внешнем давлении, не только останавливают термическое превращение w-BN → g-BN при нагревании, но и приводят к частичному фазовому превращению g-BN → w-BN на начальной стадии изотермической выдержки, как об этом свидетельствуют измерения плотности и данные ИК- спектрометрических исследований.

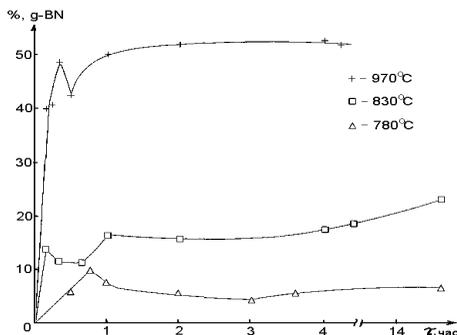


Рис.1. Кинетические зависимости изотермического превращения $w\text{-BN} \rightarrow g\text{-BN}$ при температурах 780°C, 830°C и 970°C.

Предложенная модель подразумевает, что конечный продукт представляет собой тесное срастание (на уровне блочного изоморфизма) двух гексагональных модификаций – вюртцитной и графитной, а не смесь этих фаз. Проведенные дополнительно исследования подтвердили это.

Расчет напряжений, которые развиваются в теле исходной w -фазы, если в ней начнёт формироваться g -фаза в случаях конечной степени превращения в 18% (820°), 50% (970°) и 75% (1070°C), дал для указанных температур значения давлений в 3.4, 11.6 и 25.1 ГПа, которые полностью предотвращают термическое превращение вюртцит \rightarrow графит.

В п. 1.2 представлены результаты исследования динамико-статического превращения $g\text{-BN} \rightarrow w\text{-BN}$ в ампулах ДСС при врывном воздействии. При ударном сжатии с фазовым переходом $g\text{-BN}$ в вюртцитную модификацию остаточная температура неизбежно отождит часть превратившегося материала. Однако, как показало исследование температурного поведения $w\text{-BN}$ описанное в п. 1.1, степень такого перехода при отжиге можно понизить увеличением давления в веществе. Принципиальное решение вопроса по предотвращению отжига было достигнуто в рамках метода ДСС, разработанного в нашей лаборатории. В этом методе в прочную цилиндриче-

скую ампулу помещается не только исследуемое вещество, но и рабочее тело, например KBr, которое на стадии нагрузки испытывает фазовый переход с уменьшением объёма на 20%, а при разгрузке – обратный переход с увеличением объёма. Однако деформированная в ударной волне прочная ампула (изготовленная из деформационно-упрочняющейся стали) препятствует обратному фазовому переходу KBr, что и приводит к появлению остаточного давления ~ 2.0 ГПа.

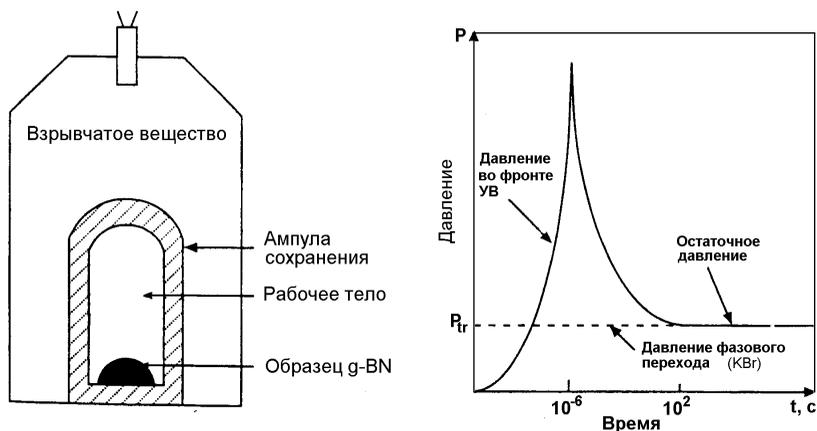


Рис.2 Экспериментальная сборка в методе ДСС и эволюция давления ударно-волнового нагружения образца в ампуле ДСС.

Достигнутой в эксперименте величины остаточного давления оказалось достаточно для предотвращения отжига w-BN.

Для нахождения оптимальных условий фазового превращения в образцах g-BN экспериментально исследовалось распространение ударных волн внутри ампулы по высвечивающимся тонким воздушным зазорам, с помощью скоростного фоторегистратора СФР-2, работающего в режиме щелевой развертки. При прохождении головной ударной волны высвечивались зазоры между запрессованным в ампулу рабочим веществом, состоящим из смеси порошков KBr с вольфрамом, и пластинами из плексигласа. В каждом эксперименте высота запрессованного вещества увеличивалась на 10мм. Таким образом,

получена эволюция головной ударной волны внутри ампулы ДСС. На рис.3. представлена зависимость скорости ударной волны по оси ампулы от расстояния от внутреннего торца ампулы.

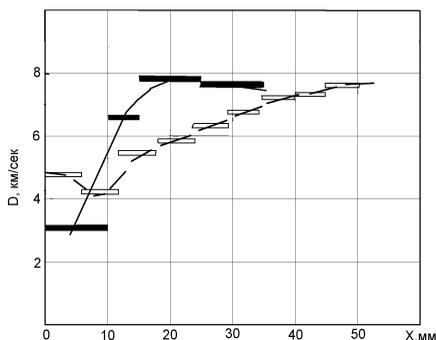


Рис.3 Изменение скорости УВ по оси ампулы ДСС:

==== - в плексигласе (ПММА);

---- - в рабочем веществе (смесь KBg +W)

Отмечено, что на расстоянии 20 мм от торца ампулы измеренная волновая скорость несколько превышала скорость детонации, что согласуется с выполненными ранее экспериментами в нашей лаборатории Г.С. Дорониным.

Обработка фотохронограмм позволила определить диаметр маховского диска, угол между оболочкой и фронтом конической волны и интенсивность ударных волн на периферии и по оси ампулы.

Полученные в оптимальных условиях монолитные образцы w-BN имели диаметр 10 мм и высоту 6 мм и почти целиком ($\geq 97\%$) состояли из ФВД. Были изучены физико-механические свойства образцов и проведен их рентгеноструктурный анализ.

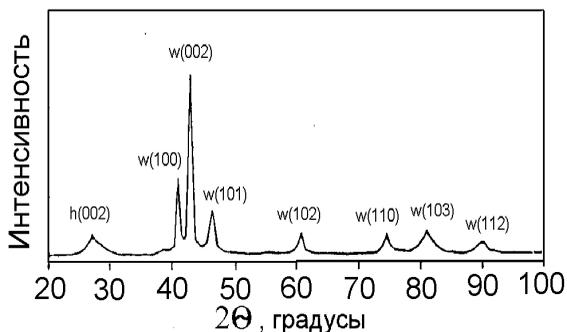


Рис.4. Дифрактограмма поверхности полученного монокристаллического образца w-BN.

На Рис.5 показана усреднённая картина измерения твёрдости, которая соответствует радиальному распределению твёрдости в образцах. Аксиальное пятно диаметром ~ 2-3 мм в полученных образцах совпадает по площади с маховским диском и имеет максимальную твёрдость (в рекордных образцах до 80 ГПа, в рядовых опытах 60 ГПа).

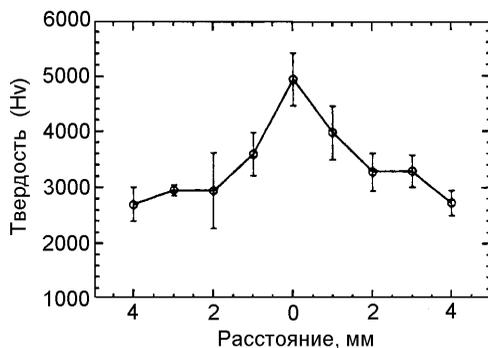


Рис.5. Зависимость микротвёрдости по Виккерсу от расстояния от оси образцов на их поверхности. Точки на кривой – усредненные значения по 80 образцам

На этих образцах группой проф. Машимо (Университет Кумамото) получена ударная адиабата w-BN - $D = 7.5 + 1.5U$ в диапазоне давлений от 30 ГПа до 180 ГПа, и определён $P_{\text{HEL}} = 35$ ГПа, что является второй величиной после алмаза. Вместе с тем, плотность полученных образцов w-BN равнялась

3.25-3.30 г/см³, т.е. ударно-сжатые образцы содержали ~5% пористости.

В п. 1.3 представлены результаты исследований по получению с-BN – высоко-температурной ФВД нитрида бора.

Ударное нагружение при высоких исходных температурах может привести к образованию с-BN в методе ДСС, поскольку в этом методе на стадии ударной разгрузки создается статическое давление (2.0 ГПа), что предотвращает отжиг ФВД. Однако определение оптимальной температуры предварительного нагрева образца для таких экспериментов затруднительно из-за сложности эксперимента. Поэтому было проведено исследование возможности образования кубической фазы в условиях, которые можно считать модельными.

Между наковальнями Бриджмена в статическом прессе помещалась таблетка из смеси порошков g-BN + W. С помощью пресса создавалось усилие, эквивалентное давлению 7 ГПа по площади наковален Бриджмена. Затем через таблетку, находящуюся под высоким давлением, пропускался однократный импульс электрического тока амплитудой от 20 до 45 кА. Температура в момент кратковременного (около десятков микросекунд) пропускания тока через таблетку достигала точки плавления вольфрама ~ 3700 К (оценка на основании оплавленных следов вольфрама после опыта). После охлаждения и снятия давления исследуемое вещество из таблетки изучалось методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. Рентгеновская дифракция в этом случае оказалась малоинформативной, так как из-за большой концентрации вольфрама линии нитрида бора не проявляются.

С помощью инфракрасных спектров было зафиксировано образование плотной формы BN (появление пика поглощения на длине волны ~ 1100 см⁻¹) концентрация которой возрастала по мере увеличения импульса электрического тока.

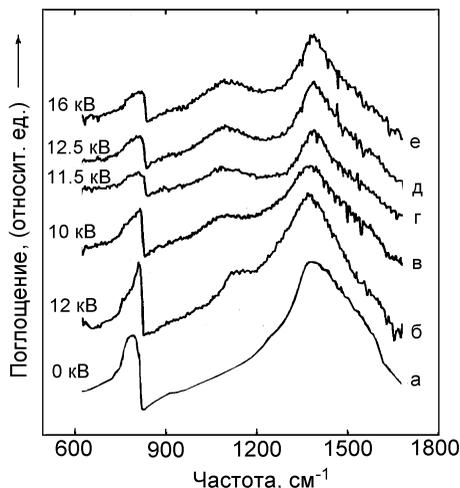


Рис. 6. Эволюция ИК-спектров поглощения нитрида бора при изменении зарядного напряжения на установке (увеличение напряжения соответствует увеличению греющего тока и, соответственно, увеличению температуры): *a* – исходный образец BN + W; *b* – BN + Si; *в, г, д, e* – BN + W.

Для определения структуры ФВД нитрида бора образцы, полученные после электроимпульсного нагружения, подвергались термообработке – (нагреванию при 1000°C в среде аргона в течение 5 ч). Затем анализировались ИК-спектры исходного, превращенного и прогретого образцов. Поскольку вюртцитная модификация начинает отжигаться при 700°C , а кубическая при 1300°C , неизменность полосы поглощения плотной фазы (1100 см^{-1}) после прогрева свидетельствовала о ФВД состоящей только из *c*-BN. Был также определен количественный выход ФВД составивший 30% от массы исходной гексагональной фазы.

Проведенные исследования по фазовому превращению *g*-BN \rightarrow *c*-BN при электроимпульсном нагреве показали, что быстрый нагрев ($\sim 10\text{ мкс}$) не является препятствием для такого фазового перехода.

Для выяснения возможности образования *c*-BN за сверхмалые времена были проведены эксперименты по детонационному синтезу данной модификации нитрида бора по аналогии с детонационным получением

алмаза из графита. Было установлено, что в отличие от алмаза, для нитрида бора существует ограничение в таком методе синтеза. с-BN при высоких температурах сопровождающих процесс детонации вступает в реакцию с водой, имеющейся в продуктах детонации. Увеличение же количества исходного нитрида бора в смесевом заряде, для связывания воды, приводит к снижению термодинамических параметров взрывчатого вещества и соответственно степени фазового превращения. Значительный рост степени выхода с-BN (до 70%) при детонационном фазовом превращении g-BN → с-BN был получен при использовании в смесевом заряде взрывчатого вещества не содержащего воду в продуктах детонации.

Во второй главе были изучены аномальные фазовые переходы, т.е. полиморфные фазовые превращения с увеличением удельного объема при ударном сжатии. В опубликованных работах такие превращения в результате ударного нагружения получены у нескольких соединений имеющих разную кристаллическую структуру: SmF_3 , HoF_3 , Tm_2S_3 , Nd_2O_3 и ZrO_2

В качестве объектов исследования были выбраны MnS , PbO и TiO_2 . Эти вещества претерпевают термические полиморфные превращения с уплотнением при $T = 200, 500, 600^\circ\text{C}$ соответственно. Однако фазовый переход с понижением плотности был получен только в случае PbO .

Динамические эксперименты выполнялись в стальных цилиндрических ампулах сохранения с использованием штатных взрывчатых веществ. Диаметр заряда превышал диаметр ампулы в $4 \div 6$ раз, плотность заполнения ампулы веществом варьировалась от 60 до 80 %. Также были проведены эксперименты с плоскими ампулами, при нагружении вещества плоской ударной волной и эксперименты с нагружением на прессе.

Реальную структуру исходных и конечных продуктов ударного сжатия изучали рентгенографическим методом.

В работе показано, что аномальные фазовые переходы осуществляются при нагружении малоинтенсивными ударными волнами за счет механиче-

ской деформации кристаллов с увеличением поверхностной энергии кристаллитов и удельного объема получаемой фазы.

Третья глава посвящена детонационному синтезу алмаза во взрывных камерах. В нашей стране изучением синтеза алмазных наночастиц из ВВ занималось большое количество исследователей. Отметим основных из них. Группа ИХФ АН СССР (Г.А. Ададунов, О.Н. Бреусов, А.Н. Дремин) впервые получила алмаз при детонации смеси ВВ и графита. Впоследствии это сделал сотрудник ИПМ АН УССР В.В. Саввакин. Известны неопубликованные данные сотрудников ВНИИТФ К.В. Волкова, В.В. Даниленко, В.И. Елина по синтезу алмаза при детонации ВВ. Подробности метода впервые были опубликованы сотрудниками ИГ СОАН В.М. Титовым, А.М. Ставером, А.И. Лямкиным, Е.А. Петровым, А.П. Ершовым и Г.В. Саковичем. В этом Институте в течение ряда лет выполнялись экспериментальные и теоретические исследования по получению и изучению ультра-дисперсных алмазов (В.М. Титов, И.Ю. Мальков, В.Н. Коломийчук). Большой вклад в изучение свойств УДА внесли А.М. Игнатченко, А.Г. Овчаренко и А.Л. Верещагин. В НПО “Алтай” под руководством Г.В. Саковича был организован промышленный выпуск УДА и изучены области применения таких алмазов. Разработкой методов очистки занимались В.Ю. Долматов, Р.Р. Сатаев и Т.М. Губаревич.

Анализ опубликованной литературы по УДА показывает, что достаточно подробно были изучены технологические аспекты получения и очистки, физико-химические свойства, исследованы структура и морфология получаемых алмазов. В то же время механизм образования алмаза на этапе зарождения наночастиц практически не изучен. В литературе представлено ограниченное количество работ количественного и качественного характера, в которых сделаны попытки описания этого процесса.

В п. 3.1 исследовалось образование алмазных частиц во фронте детонации взрывчатых веществ проходящем через поперечное магнитное поле, посредством изучения структурно-чувствительных характеристик получае-

мых продуктов адсорбционным, дифференциально-термическим, рентгенографическим и электронно-микроскопическим методами. Исходной идеей для постановки опытов явилось предположение, что с помощью поля можно усилить стратификацию промежуточных продуктов в детонационном фронте за счёт появления локальных неоднородностей при взаимодействии свободных радикалов с магнитным полем.

Анализ дифрактограмм полученных продуктов показал, что в случае поля образуется большое количество частиц аморфного углерода (возможно, это аморфные нано- алмазы) с малым количеством графита (узкий пик при $2\theta = 27$ град.). Второй пик на рис. 7 ($2\theta = 43$ град.) соответствует нано-алмазам хорошей кристалличности.

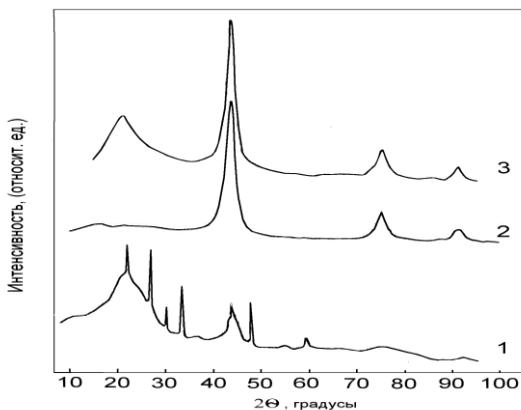


Рис.7 Дифрактограммы продуктов детонации:

- 1 – шихта без отмывки в экспериментах с магнитным полем;
- 2 – порошок нано- алмаза полученный обычным способом;
- 3 – порошок нано- алмаза полученный с использованием магнитного поля.

На Рис.8 приведены дериватограммы образцов, полученных в экспериментах с использованием магнитного поля и без него.

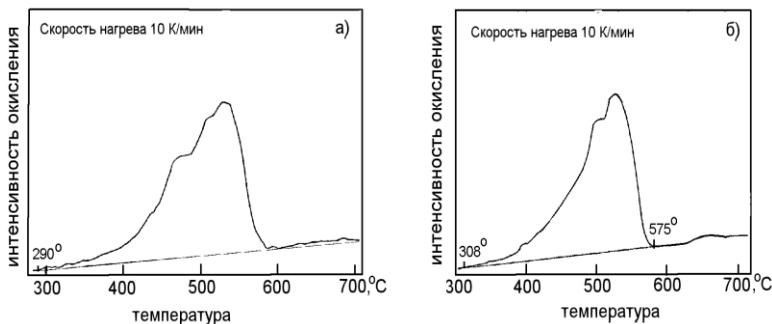


Рис.8. Экзотермы окисления nano-алмазов синтезированных:
а) с полем; б) обычным способом.

Вид дериватограммы порошков, полученных с полем, свидетельствует об изменении гранулометрического состава. Изменение термоокислительной стойкости и температуры начала окисления также подтверждают это.

Измерение удельной поверхности методом БЭТ с адсорбцией криптона дало для образца полученного с магнитным полем $270 \text{ м}^2/\text{г}$, а без поля $410 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц близкому к 7 нм и 4.5 нм. С учетом данных гранулометрического состава в случае магнитного поля размер частиц алмаза крупной фракции увеличился более чем в 1.5 раза. Таким образом первые эксперименты данной работы показали, что синтезом алмазных частиц во фронте детонационной волны можно управлять, и детонация заряда ВВ в квазистационарном магнитном поле приводит к росту частиц алмаза.

В п. 3.2 проведены исследования по выявлению тонкой структуры ЭПР сигнала порошков алмаза, полученных детонационным методом. Были исследованы порошки ультрадисперсного детонационного алмаза, предоставленные Ю.Е. Зайчиковым, а также порошки фуллеритов различного состава, предоставленные В.Н. Безмельницыным.

Наличие в детонационных алмазах парамагнитных центров разной природы маскируется сигналом от источника парамагнитных центров с наибольшей концентрацией. Характеристики спектра ЭПР исследованных порошков

алмаза (g -фактор 2.0023 и ширина линии $\Delta H_{pp} = 0.55$ мТл) совпадают с известными из литературы и по своим параметрам ближе всего к спектру ЭПР от разорванных связей на поверхности алмаза. Для выявления тонкой структуры сигнала ЭПР регистрировался разностный спектр, в режиме одновременной противофазной модуляции магнитного поля, двух образцов одного и того же вещества, один из которых предварительно подвергали одноосному статическому нагружению.

В сигнале ЭПР детонационного алмаза обнаружен узкий синглет ($g = 2.0023$, $\Delta H_{pp} = 0.14$ мТл), отсутствовавший в исследуемых веществах или первоначально скрытый внутри широкого основного синглета. Синглет оказался тождественным спектру ЭПР парамагнитных центров фуллеренов состава C_{60} и C_{70} .

Четвертая глава посвящена изучению химического взаимодействия смесей твердых веществ при взрывном нагружении в цилиндрических ампулах сохранения.

В п. 4.1 на примере реакций взаимодействия металлов с кремнием рассмотрены термодинамические и кинетические особенности химических превращений в условиях ударного сжатия. В качестве объектов исследования были выбраны системы $M + 2Si$, где $M = Al, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$ и Fe . Смесей порошков мольного состава $M + 2Si$ были подвергнуты взрывному воздействию с использованием зарядов аммонита и пластического взрывчатого вещества ПВВ-4.

Приведены результаты электронно-микроскопического исследования продуктов ударного сжатия. Обсуждены механизмы и топография процессов, происходящих при цилиндрической геометрии динамического нагружения.

На основании экспериментальных данных, полученных в настоящем исследовании и в предыдущих работах, предложен следующий механизм осуществления реакций. На фронте волны происходит дробление кристаллических зерен до блоков размером в ~ 100 Å и перемешивание реагентов за счет

разных массовых скоростей (вынужденная диффузия). При контакте частиц реагентов происходит химическое взаимодействие поверхностных слоев атомов. Поскольку число поверхностных атомов в измельченных ударной волной кристаллических зернах составляет, как правило, ~10% от числа атомов в объеме зерна, выход твердофазной химической реакции, происходящей в ударной волне, составляет десятки процентов. По мере удаления зоны реакции от оси ампулы уменьшаются степень дробления и концентрация поверхностных атомов, способных к твердофазному взаимодействию, поскольку уменьшается величина ударного давления. В этом же направлении уменьшаются ударная и остаточная температуры и концентрация жидкой фазы, что также затрудняет осуществление синтеза. По оси ампулы, в случае образования маховского шнура, после спада давления за счет высокой остаточной температуры происходит полное расплавление вещества и соответственно полное протекание реакции.

Таким образом, топография продуктов и ударного, и термического синтезов оказывается одинаковой, тогда как реальная структура образовавшегося вещества различается в зависимости от механизма реакции. Степень протекания химического процесса при ударном сжатии смесей твердых компонентов определяется скоростью диффузии и скоростью очистки поверхности частиц от экранирующего слоя образовавшегося соединения, определяемой в случае ударного синтеза разностью массовых скоростей компонент и соединения, в случае термического взаимодействия – минимизацией поверхностной энергии реагентов.

В п. 4.2 изучено влияния экзотермических химических реакций, протекающих во фронте ударной волны, на сечение осевого потока при нерегулярном взаимодействии ударных волн. В качестве объектов были выбраны следующие составы порошкообразных смесей: $Ti+C$, в которой на кривой ударной сжимаемости при 15 ГПа обнаружен излом, обусловленный химическим взаимодействием за фронтом ударной волны, и $Zn+S$, как система, представляющая интерес для изучения самоподдерживающихся высокотемпературных реакций. Параллельно проводились эксперименты с пригото-

ленными из порошков TiC и CsCl инертными смесями, имеющими ударные адиабаты, приближенные к адиабатам реагирующих смесей.

В случае протекания химических реакций во фронте ударной волны в цилиндрических ампулах сохранения наблюдалось заметное увеличение диаметра маховского шнура по оси ампулы и соответствующее изменение структуры материала и формы нижней пробки ампулы сохранения. В проведенных экспериментах пробка является свидетелем ударно-волновых процессов, происходящих внутри ампулы. Метод может быть использован в качестве теста на протекание химической реакции во фронте ударной волны при сжатии смесей порошков и, в случае положительного результата, для исследования зависимости наблюдаемых механических эффектов от теплоты образования соединения.

Основными результатами проделанной работы являются:

1. Изучение кинетики термического фазового перехода $w\text{-BN} \leftrightarrow g\text{-BN}$, которое показало обратимый характер этого превращения при нормальном внешнем давлении.
2. Оптимизация аппаратуры динамико-статического сжатия (ДСС), позволившая получить фазу высокого давления BN в виде монолитного образца.
3. Исследование эволюции скорости ударных волн в ампулах ДСС, которое обнаружило особенности на начальном этапе, и корреляцию с физическими характеристиками продукта ударного сжатия.
4. Получение $s\text{-BN}$ при импульсном нагреве под статическим давлением и детонационным синтезом с использованием безводородного взрывчатого вещества.
5. Исследование влияния магнитного поля на детонационный синтез алмаза.

6. Разработка методики, позволяющей по характеристикам откольного элемента при ударном сжатии реагирующих составов оценивать время протекания твердофазных превращений.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Бацанов С.С., Гаврилкин С.М., Маркис Ф.Д., Мейерс М.А. Термодинамика и кинетика образования MSi_2 в условиях ударного сжатия // Журнал неорганической химии, 1995, т.42, №1, с.110-117.
2. Бацанов С.С., Гаврилкин С.М., Лесков А.С., Темницкий И.Н. // Исследование спектров электронного парамагнитного резонанса в фуллерите и взрывном алмазе // Физика горения и взрыва, 1999, т. 35, №4, с.100-101.
3. Гаврилкин С.М., Бацанов С.С., Зайчиков Ю.Е. Новый метод оценки времени химического превращения при ударном сжатии // Физика горения и взрыва, 2000, т. 36, №4, с.131-132.
4. Фортов В. Е., Бацанов С. С., Гаврилкин С. М., Копанева Л. И., Коробенко В. Н., Савватимский А. И. Получение алмазоподобного нитрида бора в импульсном режиме нагревания // Доклады Академии Наук, 2001, т.381, №3, с. 333-336.
5. Гаврилкин С. М., Копанева Л. И., Гордополов Ю.А., Бацанов С. С., Физико-химические превращения нитрида бора под действием взрыва // Труды всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов», Москва, 2002, с.36-38.
6. Бацанов С. С., Буравова С.Н., Гаврилкин С. М., Гордополов Ю.А., Газодинамические особенности течения в цилиндрических ампулах // Труды всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов», Москва, 2002, с.53-56.

7. Гаврилкин С. М., Копанева Л. И., Бацанов С. С., Аномальный фазовый переход при ударном сжатии PbO // Физика горения и взрыва, 2003, т. 39, №6, с.127-130.
8. Гаврилкин С. М., Копанева Л. И., Бацанов С.С., Кинетика термического превращения вюрцитной фазы нитрида бора в графитную // Неорганические материалы, 2004, т.40, №1, с.28-30.
9. Бацанов С. С., Гаврилкин С. М., Гордополов А.Ю., Гордополов Ю.А., Откольные явления в ампулах сохранения при ударном сжатии инертных и реагирующих смесей // Физика горения и взрыва, 2004, т.40, № 5, с.118-125.
10. Буравова С.Н., Гаврилкин С.М., Гордополов Ю.А., Динамическая усталость // Журнал технической физики, 2005, т. 75, вып.8, с.75-79.
11. Meyers M.A., Batsanov S.S., Gavrilkin S.M., Chen H.C., LaSalvia J.C., Marquis F.D.S. Effect of Shock Pressure and Plastic Strain on Chemical Reactions in Nb-Si and Mo-Si Systems // Materials Science and Engineering, 1995, A201, p.150-158.
12. Batsanov S.S., Gavrilkin S.M., Kopaneva L.I., Maksimov I.I., Meyers M.A., Chen H.C., Prummer R. h-BN →w-BN Phase Transition under Dynamic - Static Compression // Journal of Materials Science Letters, 1997, v.16, p.1625-1627.
13. Mashimo T., Zhang Y., Uemura Y., Kobayashi T., Sekine T., Gavrilikin S.M., Batsanov S.S. "Measurement of Hugoniot-Elastic Limit of w-BN", in 5th International Symposium on Impact Engineering at University of Cambridge, UK, 11 - 15 July, 2004