

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ, ИНИЦИИРОВАННЫХ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений ВНИИФТРИ, 141570 Менделеево, batsanov@gol.ru

Рассмотрены кинетические и термодинамические аспекты твердофазных реакций в ампулах сохранения в процессе ударного сжатия. Обращено внимание на неполноту химических превращений из-за «холодного» характера экзотермических реакций в ударных волнах, на зависимость профиля тепловыделения от гранулометрического состава реагентов. Отмечено различие степени превращения при одинаковом уровне давления в момент сжатия и в волне разгрузки.

Ключевые слова: ударные волны, твердофазные реакции, ампула сохранения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Химические превращения твердых тел при высоких динамических давлениях в ампулах сохранения довольно часто не проходят со 100 %-м выходом [1–5]. Этот тривиальный результат долгое время оставался без внимания, хотя совершенно не понятно, почему экзотермическая реакция, раз начавшись в ударно-обжатой смеси, где степень химического превращения по экспериментальным данным составляет $(30 \pm 10) \%$, не инициирует процесс в остальной части образца, контактирующей с горячей зоной.

Например, в результате реакций синтеза $\text{Sn} + \text{S}$, $\text{Cr} + \text{S}$, $\text{Zn} + \text{S}$ выделяется соответственно 108, 156, 192 кДж/моль [6], что при значениях удельных теплоемкостей $49.3 \div 46.5$ Дж/(моль·К) соответствует адиабатическим температурам 2 190, 3 250, 4 130 К. Однако эти смеси, реагирующие при нормальном давлении при $T = 520 \div 400$ К, остаются инертными, соприкасаясь, казалось бы, с раскаленными «соседями» в ампуле сохранения в момент ударного сжатия и в пострежиме.

Данный факт можно объяснить в рамках модели вынужденной диффузии, если учесть экспериментально установленное время протекания твердофазных реакций в ударных волнах $\approx 10^{-7}$ с [7, 8] и уменьшение теплового эффекта реакции (Q) при увеличении давления [9] вплоть до нуля, т. е. до распада соединения на компоненты (SnI_4 [10], CO_2 и CS_2 [11], FeS [12]). Попробуем оценить влияние обоих факторов.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ

Известно, что в твердых телах время реак-

ции лимитируется скоростью диффузии и перемешивания частиц реагентов. В случае гетерогенной смеси, нагруженной динамическим давлением p , эта скорость может быть очень высокой, так как равна разности массовых скоростей реагентов ($\Delta u_{12} = u_1 - u_2$), зависящей от давления [7]. Согласно модели вынужденной диффузии время, за которое частица одного компонента пройдет через частицу другого, составляет

$$\tau = 2d/\Delta u_{12}, \quad (1)$$

где d — диаметр частицы.

Если значение Δu_{12} окажется недостаточным, чтобы частица определенного размера пронизала другую и она только вклинивается в нее, то и реакция пройдет лишь частично. Это частичное перемешивание приведет к незначительному понижению давления начала реакции, но весь эффект будет лежать в пределах того же порядка величин, так как проникновение может происходить на глубину от 0 до одного диаметра частицы. При дальнейшем увеличении Δu_{12} частичное проникновение превратится в полное, т. е. с некоторым смещением мы получим такой же результат, как при рассмотрении только полного прохождения одной частицы через другую.

В работе [13] изучено ударное сжатие смесей $\text{M} + 2\text{Si}$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$, при использовании взрывчатых веществ со скоростями детонации 4.4 и 7.3 км/с в цилиндрических ампулах сохранения. По известным ударным адиабатам реагентов были вычислены разности Δu_{12} как функции давления и для использованных нами частиц размером $d = 44$ мкм определены давления реакций взаимодействия элементов. Оценив давление, раз-

Таблица 1
Массовые скорости серы, олова
и их разности

p , ГПа	u , мм/мкс		Δu , мм/мкс
	S	Sn	
5	0.70	0.24	0.46
10	1.15	0.43	0.72
15	1.52	0.60	0.92
20	1.83	0.74	1.09
25	2.11	0.88	1.23
30	2.36	1.00	1.36
35	2.60	1.11	1.49
40	2.82	1.22	1.60
50	3.22	1.42	1.80
60	3.58	1.60	1.98
70	3.92	1.77	2.15

вивающееся в разных частях цилиндрической ампулы, мы получили в [13] размеры зон, где возможно протекание твердофазных реакций, инициированных ударными волнами, которые качественно согласуются с данными опыта.

Исходя из экспериментально определенно-го времени синтеза $\leq 10^{-7}$ с при ударном сжатии системы $\text{Sn} + \text{S} \rightarrow \text{SnS}$, вычислим Δu_{12} по ударным адиабатам компонентов и продукта реакции [14] и давление, необходимое для полного перемешивания и химического взаимодействия твердых реагентов.

В табл. 1 приведены значения массовых скоростей Sn, S и их разности для давлений $5 \div 70$ ГПа. Поскольку размеры частиц при обычном технологическом размоле кристаллов лежат в пределах $0 \div 100$ мкм, а их распределение в большинстве изученных в нашей лаборатории случаев подчиняется нормальному закону Гаусса, можно подсчитать, сколько частиц каждого размера (с шагом в 5 мкм) будет содержаться в общей массе частиц смеси $\text{Sn} + \text{S}$.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТЕПЛОВЫЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Очевидно, что если реакция проходит при высоком давлении, то компоненты смеси и продукт реакции будут сжаты, на что израсходуется механическая работа W_c , которую можно

Таблица 2
Механические и термодинамические
параметры системы Sn—S

Состав	B_0 , ГПа	B'_0	V_0 , см ³ /м	E_a , кДж/моль	B_0V_0/E_a
S	17.3	5.0	11.68	277	≈ 1
Sn	54.2	5.2	16.29	301	2.93
SnS	63.7	6.0	29.00	685	2.70

определить по соотношению

$$W_c = (9V_0B_0/\eta^2)\{[\eta(1-x)-1]\exp[\eta(1-x)]+1\}, \quad (2)$$

полученному интегрированием уравнения состояния Винета — Ферранте [15]. В этом выражении V_0 и V — исходный и конечный объемы тела, см³; $x = (V/V_0)^{1/3}$; B_0 — объемный модуль упругости, ГПа; B'_0 — его производная по давлению; $\eta = 1.5(B'_0 - 1)$.

Реакция $\text{Sn} + \text{S} \rightarrow \text{SnS}$ при высоком давлении сопровождается выделением тепла, количество которого отличается от стандартного значения теплового эффекта вследствие различной сжимаемости смеси и соединения. Работа сжатия идет на нагрев, изменение реальной структуры тела и увеличение энергии химической связи. Если сжимаемость смеси больше сжимаемости соединения, то энергии связей Sn—Sn и S—S увеличатся больше, чем энергия связи Sn—S, и, следовательно, тепловой эффект реакции под давлением будет меньше стандартного значения.

Энергию сжатия можно определить, сравнив работу сжатия, экстраполированную на нулевое давление (B_0V_0), и энергию атомизации (E_a) компонентов и продукта реакции при нормальных условиях. Это отношение, очевидно, может быть только ≥ 1 . В нашем случае $B_0V_0/E_a = 1, 2.93, 2.70$ для S, Sn и SnS соответственно. Экспериментальные данные, необходимые для вычисления работы сжатия, приведены в табл. 2; механические характеристики серы взяты для фазы высокого давления, которая стабильна при $p > 5$ ГПа.

Таким образом, для определения изменения теплового эффекта реакции при повышении давления (ΔQ) необходимо вычислить W_c серы, олова и SnS и затем составить алгебраическую сумму:

$$\Delta Q = W_c(\text{S}) + W_c(\text{Sn})/2.93 - W_c(\text{SnS})/2.70. \quad (3)$$

Таблица 3
Зависимость теплового эффекта реакции Sn + S от давления

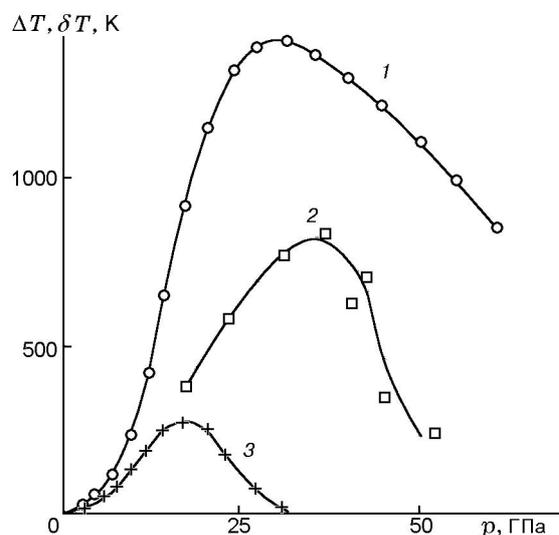
d , мкм	C , %	Δu_{12} , мм/мкс	p_{12} , ГПа	$-\Delta Q$	Q_p	ΔT , К	δT , К
				кДж/моль			
0 ÷ 5	0.02	0.1	0.8	0.5	0.02	0.4	0.4
0 ÷ 10	0.07	0.2	1.7	1.1	0.07	1.4	1.0
0 ÷ 15	0.26	0.3	2.8	1.8	0.28	5.7	4.3
0 ÷ 20	0.82	0.4	4.2	2.9	0.86	17.4	11.8
0 ÷ 25	2.28	0.5	5.8	4.3	2.36	47.9	30.4
0 ÷ 30	5.48	0.6	7.6	6.0	5.59	113	65.5
0 ÷ 35	11.51	0.7	9.7	8.6	11.44	232	119
0 ÷ 40	21.19	0.8	12.0	11.2	20.51	416	184
0 ÷ 45	34.46	0.9	14.5	14.2	32.32	656	240
0 ÷ 50	50.00	1.0	17.2	17.3	45.35	920	264
0 ÷ 55	65.54	1.1	20.4	20.8	57.15	1 159	239
0 ÷ 60	78.81	1.2	23.8	24.7	65.65	1 332	172
0 ÷ 65	88.49	1.3	27.6	29.3	69.64	1 412	80.9
0 ÷ 70	94.52	1.4	31.6	33.6	70.32	1 426	13.8
0 ÷ 75	97.72	1.5	35.6	37.6	68.79	1 395	-31.0
0 ÷ 80	99.18	1.6	40.0	42.7	64.76	1 314	-73.8
0 ÷ 85	99.74	1.7	44.4	47.3	60.54	1 228	-85.6
0 ÷ 90	99.93	1.8	50.0	53.2	54.76	1 111	-117
0 ÷ 95	99.98	1.9	55.5	58.7	49.30	1 000	-111
0 ÷ 100	100	2.0	61.2	64.5	43.50	882	-118

В табл. 3 даны размеры частиц d , их концентрации C , разности массовых скоростей Δu_{12} , достаточные для перемешивания частиц, давления, соответствующие этим разностям, изменения теплового эффекта ΔQ для каждого значения давления, соответствующего иницированию химического взаимодействия частиц определенного размера.

Разность $Q - \Delta Q$, умноженная на концентрацию частиц определенного размера, дает долю тепловой энергии, которая выделяется по мере включения в химическое взаимодействие частиц возрастающего размера (Q_p) (см. табл. 3), а частное от деления Q_p на удельную теплоемкость — соответствующее значение температуры. Однако в зависимости от того, успеет или нет произойти выравнивание

температуры по образцу за время химического синтеза, расчет повышения температуры из-за выделения химического тепла надо проводить либо по суммарному значению Q_p на каждом этапе (т. е. последовательных добавок температуры к предварительно нагретому телу; ΔT в табл. 3), либо по разности Q_p для каждой пары соседних по размеру частиц (независимый нагрев каждой порции вещества; δT в табл. 3).

Как видно из рисунка, начиная с определенного давления тепловой эффект реакции снижается, при этом зависимость $\Delta T(p)$ характеризуется максимумом в согласии с опытом [8], хотя в случае теплового равновесия абсолютные значения ΔT гораздо выше, чем в адиабатическом варианте.



Экспериментальная и расчетная зависимости тепловыделения от давления при химическом взаимодействии олова с серой в ударной волне:

1 — ΔT из табл. 3, 2 — эксперимент [8], 3 — δT из табл. 3

ВЛИЯНИЕ «ИСТОРИИ» ВЫСОКОГО ДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ

Имеется еще один вопрос. Если при повышении давления тепловой эффект снижается, т. е. термодинамический стимул реакции уменьшается, то в процессе разгрузки динамическое давление падает и должен идти обратный процесс — увеличение Q и степени химического превращения. Однако реально происходит другое. Если в ряде систем $M + 2Si$ по оси цилиндрической ампулы происходит 100 %-е превращение, то по мере падения интенсивности ударной волны к периферии цилиндра образование MSi_2 происходит лишь частично, а у стенок ампулы оно не идет вовсе [13]. Такие же явления происходят и в сульфидных системах.

Это можно объяснить в рамках излагаемой модели. Поскольку характерное время разгрузки ударно-сжатого тела в лабораторных экспериментах с диаметрами зарядов $40 \div 60$ мм составляет $\approx 10^{-6}$ с, падение динамического давления, например, от 100 до 1 ГПа, означает уменьшение времени действия высокого давления в пределах каждого гигапаскаля до $\approx 10^{-8}$ с, что недостаточно для взаимной диффузии реагирующих частиц крупного размера. Увеличение массы заряда в несколько раз

приводит к прохождению реакции, например, взаимодействия $Cr + Te$ при сохранении всех остальных условий опыта [3].

Таким образом, твердофазные химические реакции, инициированные ударными волнами, идут с разным выходом при одинаковом давлении в зависимости от его «истории», т. е. от того, создано ли оптимальное давление непосредственно с помощью детонации соответствующего ВВ и действует в течение 10^{-6} с, или оно достигнуто в процессе разгрузки с более высокого уровня и поэтому действует на каждом этапе в течение значительно меньшего времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Остаются невыясненными некоторые вопросы. Если высокое давление приведет к снижению теплового эффекта и при дальнейшем росте давления будет возможно его полное исчезновение, то что произойдет с тепловым эффектом синтезированного вещества после спада давления? Если процесс нагружения — разгрузки обратим и нормальное количество тепла снова выделилось после спада давления, то почему оно не привело к инициированию химической реакции в оставшейся части смеси в разгруженном состоянии?

Ответ на эти вопросы требует специального изучения, но в первом приближении можно предположить, что в ходе разгрузки в области отрицательных давлений система может попасть в некий дополнительный минимум на потенциальной поверхности. Ни одно вещество, синтезированное в нашей лаборатории методом взрывного воздействия, не имело плотности, равной стандартному значению (см. [3, 16, 17]). При нагревании разгруженного тела происходит совершенствование его структуры с экзотермическим эффектом, хотя и при отжиге не удается полностью превратить ударно-синтезированное соединение в стандартное для нормальных условий состояние. Следовательно, ударно-волновой синтез ведет к получению веществ с новым комплексом свойств, а сам факт частичного прохождения экзотермических реакций при ударном сжатии в ампулах сохранения является еще одним критерием протекания химического взаимодействия твердых тел в зоне высокого динамического давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Horiguchi Y., Nomura Y.** Pre-shock treatment for promoting carbonization of tungsten // Chemistry and Industry. 1965. N 10. P. 1791–1792.
2. **Horiguchi Y.** The formation of tungsten and aluminum carbides by explosive shock // J. Less-Common Metals. 1966. V. 11, N 5. P. 378–380.
3. **Бацанов С. С., Золотова Е. С.** Ударный синтез халькогенидов хрома // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180, № 1. С. 93–94.
4. **Бацанов С. С., Шестакова Н. А., Ступников В. П. и др.** Ударный синтез халькогенидов олова // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185, № 2. С. 330–331.
5. **Mali V. I., Perminov V. P., Neronov V. A., et al.** Synthesis of MgB_2 by explosion // Proc. X APAM Topical Seminar and III Conference «Materials of Siberia», June 2–6, 2003, Novosibirsk, Russia. P. 369.
6. **Varin I.** Thermochemical Data of Pure Substances. 3rd ed. Weinheim: VCH, 1995.
7. **Бацанов С. С., Гогоуля М. Ф., Бражников М. А. и др.** Ударное сжатие реагирующих веществ в системе олово — халькоген // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 12. С. 1699–1704.
8. **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.
9. **Batsanov S. S.** Synthesis and modification of materials by shock waves: real time measurements and mechanisms of reaction // Mater. Sci. Engin. 1996. V. A210, N 1. P. 57–63.
10. **Hamaya N., Sato K., Usui-Watanabe K., et al.** Amorphization and molecular dissociation of SnI_4 at high pressure // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79, N 23. P. 4597–4600.
11. **Tschauner O., Mao H.-K., Hemley R. J.** New transformations of CO_2 at high pressures and temperatures // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, N 7. P. 075701–075705.
12. **Shen A. H., Ahrens Th. J., O’Keefe J. D.** Shock wave induced vaporization of porous solids // J. Appl. Phys. 2003. V. 93, N 9. P. 5167–5174.
13. **Бацанов С. С., Гаврилкин С. М., Маркис Ф. Д., Мейерс М. А.** Термодинамика и кинетика образования MSi_2 в условиях ударного сжатия // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42, № 1. С. 110–117.
14. **Batsanov S. S.** Effects of Explosions on Materials. New York: Springer, 1994.
15. **Vinet P., Rose J. H., Ferrante J., Smith J. R.** Universal features of the equation of state of solids // J. Phys. Cond. Matter. 1989. V. 1, N 11. P. 1941–1964.
16. **Бацанов С. С., Шевцова Н. Н., Темницкий И. Н., Бокарев В. П.** Термический и ударный синтез смешанных халькогенидов германия // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31, № 6. С. 1613–1615.
17. **Шевцова Н. Н., Темницкий И. Н., Бацанов С. С.** Ударный синтез α - β -модификаций $GeSeTe$ // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32, № 10. С. 2596–2598.

Поступила в редакцию 28/II 2005 г.