УДК 532.593

С. С. Бацанов, И. И. Максимов, Г. В. Симаков, А. В. Федоров

УДАРНАЯ СЖИМАЕМОСТЬ CuI И TlCl

Проведены экспериментальные исследования ударной сжимаемости галогенидов металлов CuI и TlCl. С помощью метода отражения зарегистрирован излом на кривой сжимаемости иодистой меди при амплитуде ударного нагружения 110 кбар. Показано, что излом обусловлен диспропорционированием соединения во фронте ударной волны. Получены ударно-волновые характеристики фаз высокого и низкого давления. Установлено, что в исследованном диапазоне параметров нагружения кривая сжимаемости TlCl имеет гладкий характер.

Динамическая сжимаемость галогенидов металлов 1*в*-подгрупп до сих пор не изучалась, хотя эти соединения могут испытывать различные физико-химические превращения при высоких давлениях. В качестве первых объектов исследования выбраны CuI и TlCl, поскольку в статических условиях в первом случае зафиксированы как физические [1], так и химические превращения [2], а во втором на кривой сжимаемости не отмечено никаких особенностей [3].

Определение ударно-волновых характеристик проводилось методом отражения [4], в котором исследуемые образцы размещаются на пути движения ударных волн (УВ) после металлических экранов с известными адиабатами. В настоящей работе в качестве экранов использовались алюминий и медь, ударные адиабаты которых принимались, согласно [5], в форме

$$D = 5{,}333 + 1{,}356u, \quad u \leqslant 5{,}8 \text{ км/с}, \quad \rho_0 = 2{,}71 \text{ г/см}^3,$$

$$D = 3{,}915 + 1{,}495u, \quad u \leqslant 4{,}4 \text{ км/с}, \quad \rho_0 = 8{,}93 \text{ г/см}^3.$$

Интенсивность УВ варьировалась в широком диапазоне путем применения зарядов ВВ разной мощности, а также с помощью набора специальных устройств, разгоняющих до различных скоростей металлические пластины.

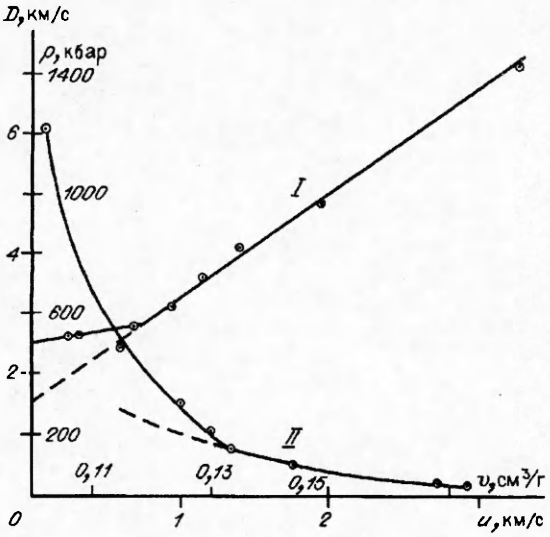
Скорости УВ определяли на поликристаллических образцах CuI и TlCl, спрессованных до плотности 98 ± 1 %, толщиной 3—4 мм. Время прохождения УВ по образцам измеряли с помощью высокоскоростных осциллографов по замыканию групп электроконтактов, расположенных на разных уровнях.

Таблица 1

Вещество	D, км/с	u, км/с	p, кбар	v, см^3/г
CuI (ρ_0 = 5,60 г/см^3)	2,63	0,24	35	0,1623
	2,64	0,31	46	0,1575
	2,81	0,68	107	0,1370
	3,14	0,915	161	0,1266
	3,61	1,12	226	0,1231
	4,12	1,37	316	0,1192
	4,87	1,90	519	0,1089
	7,11	3,19	1269	0,0984
TlCl (ρ = 6,92 г/см^3)	2,08	0,23	33	0,1285
	2,33	0,31	50	0,1253
	2,94	0,62	126	0,1140
	3,21	0,82	182	0,1076
	3,49	1,03	248	0,1018
	3,83	1,39	367	0,0921
	4,05	1,49	417	0,0913
	4,61	1,77	565	0,0890
	5,23	2,26	818	0,0820
	6,02	2,69	1120	0,0799
	6,37	3,04	1340	0,0755

© С. С. Бацанов, И. И. Максимов, Г. В. Симаков, А. В. Федоров, 1994.

Рис. 1. Кривые Гюгонио для CuI:
I — зависимость $D - u$; *II* — зависимость $p - v$.



Другие характеристики — массовая скорость, давление ударного сжатия и плотность сжатого вещества — находили по измеренным значениям волновых скоростей и известным параметрам УВ в экранах с привлечением законов сохранения массы, количества движения и условия равенства давлений и массовых скоростей на границе раздела образец — экран. Точность определения волновых скоростей составляет 1—1,5 %. Каждая экспериментальная точка есть результат усреднения 2—3 опытов. Результаты приведены в табл. 1.

Графическое представление этих результатов позволило установить в случае CuI изломы в зависимостях $D - u$ и $p - v$ (рис. 1), тогда как ударная адиабата TlCl имеет гладкий характер (рис. 2). Соответственно по экспериментальным данным в первом случае определены давление превращения и коэффициенты ударных адиабат фаз низкого (ФНД) и высокого (ФВД) давления, во втором — ударной адиабаты единственной фазы. Численные характеристики представлены в табл. 2.

Коэффициенты ударных адиабат фаз низкого давления CuI и TlCl, вычисленные, согласно [6, 7], из модулей объемного сжатия и их производных по давлению, приведенных в [8], практически совпадают с измеренными значениями:

$$a_{\mathrm{CuI}} = 2{,}50, \quad a_{\mathrm{TlCl}} = 1{,}85 \quad \text{и} \quad b_{\mathrm{TlCl}} = 1{,}59.$$

Наиболее примечательный признак наблюдаемого в CuI превращения — отсутствие площадки на кривой сжимаемости, что свидетельствует об отсутствии больших объемных изменений в момент фазового превращения. Поскольку фазовый переход в CuI в данном диапазоне давлений типа $B3 \to B1$ сопровождается уменьшением объема на 13 %, на $p - v$-зависимости должна быть зафиксирована соответствующая площадка.

Вместе с тем в галогенидах меди при высоких давлениях могут происходить и химические превращения (диспропорционирование) по схемам [2, 9]

$$\mathrm{MX} \to \mathrm{M} + 0{,}5\mathrm{X}_2, \tag{1}$$

$$\mathrm{MX} \to \mathrm{M} + \mathrm{MX}_2, \tag{2}$$

где M — металл; X — галоген. Сопоставление мольных объемов соединений (v_c) и смесей твердых компонентов ($v_{(1)}$, $v_{(2)}$) того же состава [10, 11] показывает (табл. 3), что распад соединений сопровождается увеличением плотности, т. е. высокое давление будет способствовать диспропорционированию. Однако само изменение объема при этом составляет всего несколько

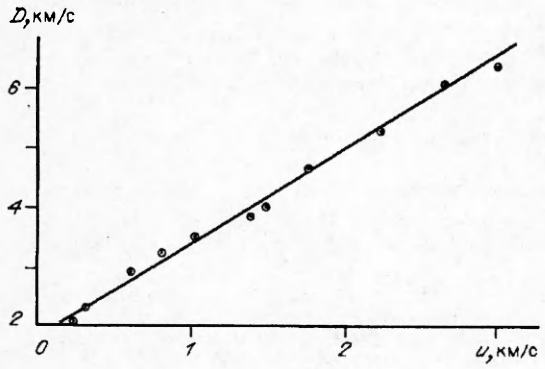


Рис. 2. Кривые Гюгонио для TlCl.

Таблица 2

Вещество	ФНД		Фазовое превращение			ФВД	
	a	b	D, км/с	u, км/с	p, кбар	a	b
CuI	2,50	0,43	2,82	0,75	110	1,62	1,75
TlCl	1,85	1,54	—	—	—	—	—

Таблица 3

Вещество	v, см^3/г	v_c, см^3/г	v, см^3/г	
			по (1)	по (2)
Cu	7,07	—	—	—
Cl	16,58	—	—	—
Br	19,20	—	—	—
I	24,63	—	—	—
CuCl	—	23,78	23,65	23,08
CuBr	—	27,60	26,27	26,36
CuI	—	33,22	31,70	32,24

процентов, что уменьшает размер площадки на кривой p — v до уровня ошибки эксперимента. Аналогичная картина отмечалась ранее и при химическом взаимодействии олова с теллуром в ударных волнах [12].

Таким образом, приходим к заключению, что превращение в иодистой меди носит химический характер и связано с ее диспропорционированием. Что касается схемы распада, то по аналогии с диспропорционированием закисных соединений меди по уравнению (2) под давлением в диапазоне 50—105 кбар [9, 13] можно предложить, как наиболее вероятную, такую же схему распада и в данном случае. В пользу этого предположения говорит и отсутствие на адиабате ФВД каких-либо изломов в области фазового перехода иода [14]. Вместе с тем в настоящих экспериментах дважды при $D \approx 6{,}9$ км/с зафиксировано $u \approx 3{,}6$ км/с, что указывает на излом в области $p \approx 1{,}4$ Мбар, что также не характерно для иода. Природу этой экспериментальной точки предполагается выяснить в дальнейшем.

Однозначный ответ на вопрос о механизме распада CuI под давлением может быть, конечно, получен при рентгеноструктурном исследовании поведения этого соединения при статическом нагружении в указанном диапазоне давлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Blancha A., Christensen N., Cardona M.** Electronic structure of the high-pressure modifications of CuCl, CuBr and CuI // Phys. Rev.— 1986.— B33.— P. 2413.
2. **Schock R., Katz S.** High pressure study of AgI: Diffusion in a presure gradient // J. Phys. Chem. Solids.— 1967.— 28.— P. 1985.
3. **Тонков Е. Ю.** Фазовые превращения соединений при высоком давлении.— М.: Металлургия, 1988. — Т. 1.— С. 298.
4. **Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Леденев Б. Н. и др.** Динамическая сжимаемость и уравнение состояния железа при высоких давлениях // ЖЭТФ.— 1958.— 34.— С. 874.
5. **Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Дудоладов И. П. и др.** Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности // ПМТФ.— 1981.— № 2.— С. 3.
6. **Ruoff A.** Linear shock-velocity — particle-velocity relationship // J. Appl. Phys.— 1967.— 38.— P. 4976.
7. **Steinberg D.** Some observations regarding the pressure dependence of the bulk modulus // J. Phys. Chem. Solids.— 1982.— 43.— P. 1173.
8. **Бацанов С. С.** Особенности металлизации неорганических веществ под давлением // ЖНХ.— 1991.— 36.— С. 2243.
9. **Skelton E., Qadri S., Webb A. et al.** Pressure-induced disproportionation in CuBr // Phys. Lett.— 1983.— A94.— P. 441.
10. **Бокий Г. Б.** Введение в кристаллохимию.— М.: Изд-во МГУ, 1954.— С. 356, 378.
11. **Donohue J.** The structure of the elements.— N. Y.; L.: Wiley — Interscie. Publ., 1974.
12. **Бацанов С. С., Гогуля М. Ф., Бражников М. А. и др.** Ударное сжатие реагирующих веществ в системе олово — халькоген // Хим. физика.— 1991.— 10.— С. 1699.

13. Попова С. В., Серебряная Н. Р., Кабалкина С. С. Разложение закиси меди при высоких давлениях и температурах // Геохимия.— 1963.— № 10.— С. 959.
14. Thiel van M., editor. Compendium of shock wave data.— Livermore: LLNL, University of California, 1977.

141570, п/о Менделеево
Солнечногорского р-на М. О.,
НПО «ВНИИФТРИ,»
ЦВДД

Поступила в редакцию
4/11 1993

УДК 532.593

С. С. Бацанов

ДИНАМИКО-СТАТИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ

(*управление разгрузкой в системах сохранения*)

Рассмотрены возможные способы сохранения остаточного давления после взрывной обработки материалов в ампулах сохранения, основанные на использовании сжимающих напряжений в оболочке ампулы и (или) применении рабочего тела, способного испытывать при ударном сжатии фазовый переход со значительным ($\gtrsim$10 %) изменением объема. Приводятся конкретные примеры реализации способов.

Созданные в 50-х годах трудами советских, японских и американских ученых системы сохранения продуктов ударного сжатия открыли не только новую главу в физике ударных волн (УВ), но и привели к широкому практическому применению самого динамического способа нагружения. В рамках метода удалось осуществить вариацию исходных температур от нескольких градусов Кельвина до нескольких тысяч и реализовать давления от нескольких килобар до нескольких мегабар. Различные конструкции ампул сохранения и геометрии используемых зарядов позволяют организовать плоское, цилиндрическое, коническое или сферическое нагружение, одно- и многократное, в том числе изоэнтропическое. Крупнейшими достижениями этого направления явились сварка и упрочнение взрывом, получение алмазов и других сверхтвердых материалов, синтез керамики, катализаторов, активация порошков для дальнейшего использования в традиционных технологиях.

Физическая специфика ударного сжатия состоит в скоротечности возникновения и спада давления, в огромной концентрации энергии, переводящей молекулярные превращения в микросекундный масштаб времени. Однако температурный фактор динамического воздействия обладает принципиально большой инерционностью, что приводит к значительному разогреву разгруженного тела и, как следствие, к отжигу метастабильных состояний вещества. Различие в длительности давления и температуры в методе ударного сжатия носит объективный характер и принципиально не может быть устранено.

Многочисленные приемы борьбы с отрицательным влиянием температурного фактора сводятся к охлаждению экспериментального устройства перед, в процессе или после ударного сжатия. Помимо тривиального охлаждения ампулы сохранения криогенной жидкостью перед подрывом или ее выстреливанием в воду или жидкий азот широкое применение получило добавление воды к обжимаемому порошку, запрессовка его в медную матрицу или нанесение тонкого слоя между массивными металлическими пластинами, наконец, детонация смесевого заряда, где понижение температуры осуществляется в процессе диспергирования образца.

Эти приемы привели к успешному решению ряда частных задач, но либо достигали ограниченного эффекта, либо приводили к получению конечного продукта в порошкообразном или даже ультрадисперсном виде из-за необходимости химического удаления добавок или исходных фаз или дето-

© С. С. Бацанов, 1994.