

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ZnTe В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Д. Л. Гурьев, Ю. А. Гордополов\*, С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений, ВНИИФТРИ, 141570 Менделеево, gur@mendeleevo.ru

\*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка

Измерены скорости фронта ударных волн в стехиометрической гетерогенной смеси цинк — теллур в цилиндрических ампулах при нормальной и повышенной температурах. В диапазоне температур предварительного разогрева  $150 \div 300$  °С обнаружено увеличение скорости сильной ударной волны на 0.91 км/с, что объясняется протеканием экзотермической реакции в зоне высокого динамического давления с увеличением удельного объема. Зарегистрировано увеличение средней скорости слабой ударной волны на 0.31 км/с в дальней зоне реакционной ячейки с ростом температуры предварительного разогрева стехиометрической смеси Zn—Te на 150 °С. Рентгеноструктурный анализ сохраненных продуктов показал практически полное превращение реагентов с образованием кубической фазы ZnTe. Проведены теоретические расчеты ускорения скорости фронта ударной волны за счет реакции в смеси Zn—Te. Предполагается существование режима твердофазной детонации в данной смеси.

Ключевые слова: ударная волна, химическая реакция, твердофазная детонация, гетерогенная смесь, цинк — теллур.

### ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Реализация твердофазного синтеза в детонационном режиме представляет собой нерешенную фундаментальную задачу. В работе [1] на основе численного анализа теоретических критериев классической теории детонации показана возможность существования детонационного процесса в железоалюминиевом термите (данное вещество в фундаментальных трудах (см., например, [2]) приводится как пример среды, неспособной к детонации) и в смеси титан — бор — цинк. Из опубликованных работ, посвященных поиску твердофазной детонации, известно экспериментальное исследование [3] системы Mn—S, проведенное путем измерения скорости распространения ударного и температурного фронтов. Зарегистрирован рост скорости слабой ударной волны (УВ) на дальней базе с 1.8 до 2.2 км/с, что может привести к безгазовой детонации при инициировании более сильной УВ, но в работе [4] те же авторы свои результаты не подтверждают.

В работе [1] основное внимание уделялось увеличению удельного объема продуктов реакции после реализации ударно-волновой разгрузки за счет термического расширения по сравнению с его значением в исходной смеси. Авторы [1] пришли к выводу, что, учитывая малую сжимаемость твердых тел, следует ожидать большую механическую работу расширяющихся продуктов, которая приведет к

возникновению твердофазной детонации. При этом деформационный механизм инициирования детонации оценивался ими как основной. В качестве оптимального объекта исследования предложена смесь цинк — сера [5].

Исследованию важного критерия существования твердофазной детонации — высокой скорости реакции — посвящены работы, в которых изучалась возможность твердофазного химического превращения в зоне высокого динамического давления: наблюдалось резкое изменение хода кривой Гюгоню [6–9], температуры [7, 8] и давления за фронтом УВ при сжатии реагирующей смеси [10].

В настоящей работе предлагаются механизм химического превращения и гетерогенная система для его реализации, учитывающие возникновение «эффекта поршня» непосредственно в импульсе сжатия, связанного с увеличением удельного объема продуктов реакции, степень превращения которой в области высоких давлений УВ достаточно велика. Результаты расчетов удельных объемов ряда веществ в условиях высоких давлений приведены в [11]. Объектом исследования в настоящей работе выбрана смесь Zn—Te, имеющая среди рассмотренных в [11] максимальное увеличение удельного объема при давлении 10 ГПа, равное 18.7 %.

Для активирования химической реакции использован традиционный тепловой меха-

Таблица 1  
Энтальпии сжатия, тепловые эффекты, давления и скорости в системе  $Zn-Te \rightarrow ZnTe$

$p_0$ , ГПа	$H_c$ (Zn—Te), кДж	$H_c$ (ZnTe), кДж	$\Delta E$ , кДж	$Q$ , кДж	$\Delta p_Q$ , ГПа	$p_t$ , ГПа	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$D$ , км/с	$U$ , км/с
0	—	—	—	91.5	—	—	34.20	—	—
10	8.36	5.37	3.0	88.5	3.2	13.2	29.67	4.203	0.557
20	30.00	15.41	14.6	76.9	3.25	23.2	27.15	4.466	0.921
30	49.57	27.16	22.4	69.1	3.3	33.3	25.40	4.790	1.232
40	69.59	39.75	29.85	61.65	3.25	43.2	24.07	5.085	1.506
50	89.76	52.81	36.95	54.55	3.1	53.1	23.00	5.362	1.758
60	109.92	66.14	43.8	47.7	3.0	63.0	22.10	5.614	1.986

Примечание.  $p_0$  — давление УВ,  $p_t$  — давление УВ после протекания химической реакции,  $V$  — удельный объем,  $D$  — скорость фронта УВ,  $U$  — массовая скорость за фронтом УВ.

низм, основанный на предварительном подогреве исходной смеси до температуры, близкой к температуре начала реакции, когда слабая УВ способна вызвать взаимодействие компонентов смеси.

Естественно предположить, что если превращение происходит сразу за фронтом УВ, то выделяющееся химическое тепло изменит скорость волны, что можно зафиксировать в эксперименте. Ударная адиабата монолитной смеси Zn—Te (вычислена аддитивным методом по данным [12]) и ударная адиабата соединения ZnTe (восстановлена по модулю упругости  $B_0 = 50$  ГПа и его производной по давлению  $B'_0 = 4.9$  [13]) имеют вид

$$D_{Zn-Te} = 3.174 + 1.034U \text{ [км/с]},$$

$$D_{ZnTe} = 2.977 + 1.475U \text{ [км/с]},$$

где  $D$  — скорость фронта УВ,  $U$  — массовая скорость. Таким образом, в отсутствие химического разогрева скорость звука и, следовательно, скорость слабой УВ при образовании соединения должны уменьшиться (с 3.174 до 2.977 км/с). Однако в соответствии с моделью Ми — Грюнайзена выделившееся в ходе реакции тепло ( $Q$ ) увеличивает давление на

$$\Delta p_Q = \frac{2\Gamma Q}{V(\Gamma + 2) - \Gamma V_0}, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  — коэффициент Грюнайзена,  $V_0$  и  $V$  — объемы исходного (холодного) и сжатого (нагретого) тела. Зная тепловой эффект синтеза ZnTe, его теплоемкость, коэффициент термического расширения и модуль объемного сжатия,

можно рассчитать коэффициент  $\Gamma$  и тепловое давление  $\Delta p_Q$ , которое нужно добавить к нормальному ударному давлению, чтобы получить адиабату нагретого тела. Перед таким расчетом в величину теплового эффекта надо ввести поправку, чтобы учесть влияние высокого давления. Эту поправку можно определить, вычитая из теплового эффекта при нормальном давлении разность работ сжатия ( $\Delta E$ ) смеси Zn—Te и соединения ZnTe (см. [14]).

Для вычисления  $\Delta E$  воспользуемся универсальным уравнением состояния Винета — Ферранте [15], которое для работы сжатия  $W_c$  дает выражение

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

где  $x = (V/V_0)^{1/3}$ ,  $\eta = 1.5B'_0$ . Работа сжатия исходных реагентов и продукта реакции вычислена по механическим характеристикам Zn ( $V_0 = 9.16$  см<sup>3</sup>/моль,  $B_0 = 56$  ГПа,  $B'_0 = 6.1$ ), Te ( $V_0 = 20.46$  см<sup>3</sup>/моль,  $B_0 = 21.0$  ГПа,  $B'_0 = 5.3$ ) и ZnTe ( $V_0 = 34.20$  см<sup>3</sup>/моль,  $B_0 = 50$  ГПа,  $B'_0 = 4.9$ ), взятым из [13]. Эти величины преобразованы в энтальпии сжатия путем умножения на коэффициент  $k$ :  $H_c = kW_c$ , где  $k = E_a/B_0V_0$ ,  $E_a$  — энергия атомизации вещества (для Zn — 130, Te — 168, ZnTe — 465 кДж/моль). В табл. 1 приведены значения энтальпии сжатия для смеси и соединения в диапазоне давлений 10÷60 ГПа, которые следует вычесть из теплового эффекта образования ZnTe (91.5 кДж/моль), чтобы использовать его для расчетов  $\Delta p_Q$  по уравнению (1). Из табл. 1

следует, что ударная адиабата нагретого ZnTe имеет вид  $D = 3.57 + 1.02U$ , т. е. при осуществлении реакции в смеси Zn—Te скорость звука и, следовательно, скорость слабой УВ должны возрасти на величину несколько сотен метров в секунду, сопоставимую с теоретической разностью скоростей звука (2.977 и 3.57 км/с) и зависящую от степени химического превращения и исходной пористости.

### ПОСТАНОВКА ОПЫТОВ

Эксперименты по ударному сжатию смеси Zn—Te проводились в цилиндрических медных ампулах (внешний диаметр 12 мм, внутренний — 10 мм, длина 25 и 50 мм) с использованием заряда взрывчатого вещества (ВВ) (литой ТГ 40/60 со скоростью детонации 7.85 км/с, давление детонации 25.7 ГПа) диаметром 60 мм и толщиной 35 мм, расположенного над верхним торцом цилиндра. Исходная стехиометрическая смесь порошков цинка и теллура с размером частиц  $75 \div 100$  мкм единообразно запрессовывалась в каждом опыте, с одним усилием прессования. Измеренное значение начальной плотности образца составляло 75 % от теоретического максимального. Вокруг цилиндрической медной оболочки размещался нагревательный элемент, позволявший создавать скорости нагрева до  $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  в области температур плавления исходных реагентов. В торце цилиндрической ампулы помещался спай хромель-алюмелевой термопары. Между зарядом ВВ и верхним торцом образца и оболочки располагалась теплоизоляционная прокладка. Схема взрывной сборки представлена на рисунке.

В отдельной серии опытов подбирались режим нагрева и толщина теплоизоляционной прокладки с таким условием, чтобы избежать плавления заряда ВВ в используемом диапазоне температур предварительного разогрева; минимизировать толщину прокладки с целью уменьшения в ней затухания входящей в исследуемое вещество ударной волны; уменьшить перепад мгновенных значений температуры в исследуемом веществе в процессе нагрева. Во всех опытах соблюдался единообразный режим предварительного нагрева: мощность  $(50 \pm 2)$  Вт, характерное время нагрева до  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  составляло 180 с. Стандартная толщина теплоизоляционной прокладки 5 мм.

Входное давление на верхнем торце образца при расположении заряда ВВ непо-

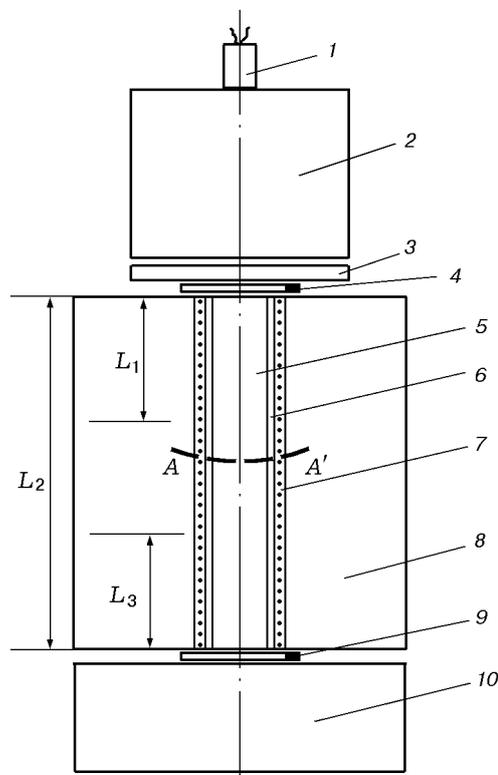


Схема с взрывной сборки с подогревом:

1 — электродетонатор, 2 — заряд ВВ, 3 — теплоизолирующая прокладка, 4 — верхний контактный датчик прихода УВ, 5 — исследуемый образец, 6 — цилиндрическая оболочка реакционной ячейки, 7 — нагревательный элемент, 8 — поддерживающее кольцо, 9 — нижний контактный датчик прихода ударной волны, 10 — подставка;  $L_1$  — ближняя измерительная база ( $0 \div 25$  мм),  $L_2$  — длинная измерительная база ( $0 \div 75$  мм),  $L_3$  — дальняя измерительная база ( $25 \div 75$  мм),  $AA'$  — граница зоны действия сильной УВ

средственно на исследуемой смеси оценено в 55 ГПа. Реальное входное значение будет меньше расчетного, однако в данном случае это не столь важно — главным является сохранение одинаковых условий эксперимента. Данная постановка опыта позволяет создать режим непрерывного изменения значения параметра  $p\Delta t$  ( $p$  — давление в исследуемой смеси,  $\Delta t$  — время действия импульса давления) в диапазоне от максимальных значений до нуля. Если критические значения параметров инициирования режима детонации лежат в исследуемом диапазоне, то волна химического превращения, возникающая позади сильного ударно-волнового фронта, проявит себя на дальних участках измерительной базы — уменьшит затухание скорости фронта УВ. В

связи с этим дистанция измерения разбита на ближнюю ( $L_1 = 0 \div 25$  мм), длинную ( $L_2 = 0 \div 75$  мм) и дальнюю ( $L_3 = 25 \div 75$  мм) базы измерения (см. рисунок).

Скорость УВ на дальней базе вычислялась на основании скоростей, измеренных на ближней и длинной базах в узких интервалах температур разогрева. При таком методе оценки (на «комбинированной дальней базе») скорость слабой УВ равна разности длин баз, деленной на разность зарегистрированных на этих базах временных интервалов.

Выполнено две серии опытов (1–5 и 6–11). Обе серии проводились при одинаковой относительной плотности образца (75 %) и одинаковых толщинах изолирующей прокладки ( $\Delta d = 5$  мм), опыты 1–5 — на ближней базе измерения, 6–11 — на длинной базе.

#### Измерения на ближней базе

Ближняя база выбрана с тем условием, чтобы второй датчик размещался в зоне давлений, превышающих предполагаемое давление твердофазной детонации, а длина базы была сравнима с длиной пробега сильной УВ по образцу.

Авторы работы [16] считают, что самый надежный критерий, позволяющий отождествить наблюдаемый в опыте ударно-волновой процесс с детонацией — это рост скорости и амплитуды его ведущего ударного скачка. В нашем случае инициирование предполагается осуществить через перешагнутый режим. При этом экспериментальным критерием детонации будут служить повышенные скорость движения фронта и давление на дальней базе, там, где затухает УВ в инертной среде.

Скорость УВ в порошкообразной реакционной среде измеряли с помощью пленочных контактных датчиков, которые располагались на обоих торцах цилиндрического образца. Контактный зазор датчиков был равен  $50 \div 100$  мкм. На один контакт датчиков подавался потенциал 15 В от источника постоянного напряжения. В момент схлопывания контактного зазора наблюдался всплеск напряжения с крутым фронтом, после чего следовал ряд затухающих колебаний и потенциал выходил на заданное значение. За момент прихода фронта УВ принималось начало резкого всплеска фронта сигнала. Форма сигнала была предварительно изучена в отдельных экспериментах при разных давлениях УВ. Проме-

жуточные датчики в ампулу не вводились, поскольку заранее неизвестно их влияние на процесс распространения волны химического превращения.

Эксперимент выполнялся в следующей последовательности. Электрическая мощность подавалась на нагревательный элемент, температура исследуемого образца повышалась и при достижении ею заданного значения проводилось инициирование детонации заряда ВВ. Ударная волна замыкала первый контактный датчик, сигнал которого запускал развертку основного и дублирующего осциллографов С9-8 и одновременно запоминался одним из их каналов, идентифицируя время прихода на первый контактный датчик. Далее УВ проходила по базовой длине исследуемого образца и замыкала второй контактный датчик, в результате чего формировался второй сигнал, который также регистрировался основным и дублирующим осциллографами. Общая погрешность измерения, определяемая временем замыкания контактов датчика в результате движения свободной поверхности контакта под действием УВ, оценивается в 0.7 %. Зависимости чувствительности или времени срабатывания контактных датчиков от температуры предварительного разогрева в исследуемом интервале температур (до 350 °С включительно) не обнаружено.

Для измерения температуры использовался цифровой прибор Ф266, предел допускаемой основной погрешности которого при измерении температуры хромель-алюмелевой термопарой в диапазоне  $-50 \div 1300$  °С равен 2.7 °С. Проверка точности работы прибора с нашей термопарой по двум реперным точкам затвердевания и кипения воды показала, что реальная погрешность не превышает вышеприведенного значения.

Результаты измерения скорости фронта УВ ( $D$ ) на ближней базе и предвзрывного разогрева образца ( $\Delta T$ ) приведены в табл. 2. Комнатная температура экспериментальной сборки перед разогревом равнялась 14 °С. Воспроизводимость результатов измерений при комнатной температуре зависит от размеров частиц в данном опыте, их взаимного расположения, степени деформации, что обуславливает очаговый характер твердофазной реакции. Соответственно режим распространения УВ по веществу был неустойчивым, и отклонение скорости от среднего значения составило  $\approx 8$  %.

Таблица 2

Результаты измерений скорости ударной волны в стехиометрической смеси Zn—Te на ближней базе

Номер опыта	$\Delta T$ , °C	$D$ , км/с
1	0	2.23
2	0	2.58
3	152	3.27
4	242	3.30
5	286	3.37

Таблица 3

Результаты измерения скорости ударной волны в стехиометрической смеси Zn—Te на длинной базе

Номер опыта	$\Delta T$ , °C	$D$ , км/с
6	94	$1.44 \pm 0.7$ %
7	156	$1.38 \pm 0.7$ %
8	173	$1.80 \pm 0.7$ %
9	177	$1.66 \pm 0.7$ %
10	240	$1.17 \pm 0.7$ %
11	333	$1.94 \pm 0.7$ %

Это явление характерно для измерений как на ближней, так и на длинной базе. При повышенных температурах влияние случайных факторов уменьшалось и воспроизводимость результатов была сравнима с точностью измерений.

Средняя скорость УВ в смеси Zn—Te на ближней базе повышалась с 2.40 км/с (среднее значение по опытам 1, 2) при комнатной температуре до 3.31 км/с (среднее значение по опытам 3–5) в области повышенных температур  $\Delta T = 152 \div 286$  °C. При росте температуры разброс экспериментальных данных уменьшился с  $\pm 0.18$  до  $\pm 0.03$  км/с. Уменьшение толщины прокладки с 5 до 2 мм привело к увеличению скорости на ближней базе до 2.83 км/с.

#### Измерения на длинной базе

Схема измерений на длинной базе принципиально не отличалась от схемы измерения для ближней базы. Протяженность длинной базы выбрана равной тройной длине ближней зоны и составила 75 мм.

Экспериментальные данные по скорости УВ на длинной базе представлены в табл. 3. В среднем наблюдается тенденция роста скорости УВ на длинной базе с ростом температу-

Таблица 4

Сравнение средних скоростей ударной волны на комбинированной дальней базе в локальных температурных диапазонах предварительного разогрева для смеси Zn—Te

$L$ , мм	$\Delta T$ , °C	$\bar{D}$ , км/с	$D_{\text{комб}}$ , км/с
0 ÷ 75	142 ÷ 163	$1.61 \pm 0.7$ %	—
0 ÷ 25	152	$3.27 \pm 0.7$ %	—
25 ÷ 75	142 ÷ 163	—	$1.29 \pm 0.7$ %
0 ÷ 75	220	$1.17 \pm 0.7$ %	—
0 ÷ 25	242	$3.30 \pm 0.7$ %	—
25 ÷ 75	220 ÷ 242	—	$0.88 \pm 0.7$ %
0 ÷ 75	317	$1.94 \pm 0.7$ %	—
0 ÷ 25	286	$3.37 \pm 0.7$ %	—
25 ÷ 75	286 ÷ 317	—	$1.60 \pm 0.7$ %

ры. При  $\Delta T = 94$  °C скорость равна 1.44 км/с, среднее значение по опытам 7–9 при  $\Delta T = 156 \div 177$  °C равнялось 1.61 км/с, в опыте 11 при  $\Delta T = 333$  °C — 1.94 км/с.

На комбинированной дальней базе в узком диапазоне температур предварительного разогрева  $156 \div 177$  °C (взяты средние значения по серии опытов 7–9 для длинной базы и опыта 3 для ближней базы) расчетная средняя скорость УВ 1.29 км/с. На той же базе при более высоких температурах  $300 \div 333$  °C (взяты данные опыта 5 для ближней базы и опыта 11 для дальней базы) скорость УВ 1.60 км/с (на ближней базе средняя скорость мало зависит от температуры в данной области). Таким образом, для дальней базы, где происходит распространение слабой УВ, наблюдается рост скорости УВ на 0.31 км/с при повышении температуры на 150 °C. Для более точного определения зависимости средней скорости от температуры необходимы дополнительные измерения и статистический набор данных. При этом погрешность измерения остается неизменной и пренебрежимо малой по сравнению с неопределенностью скорости, обусловленной случайностью события плавления, очаговым характером процесса и возможностью протекания реакций в локализованных областях.

При повышении температуры наблюдается ускоренная диссипация энергии слабой УВ, ведущая к усилению затухания скорости фронта УВ в локальной температурной зоне ниже температуры плавления исходных компо-

нентов. Зарегистрировано уменьшение средней скорости на дальней базе на 0.41 км/с при росте температуры предварительного разогрева с локального диапазона 142 ÷ 163 °С до локального диапазона 220 ÷ 242 °С (табл. 4). Подобный процесс затухания УВ с ростом температуры наблюдался нами также в смесях Zn—S и Al—Ti.

Уменьшение средних скоростей мы связываем с известным процессом «размягчения» материала при температурах, близких к температуре плавления одного из компонентов смеси, уменьшением напряжения начала пластической деформации, что ведет к росту степени схлопывания пор, повышенной диссипации энергии УВ и росту температуры за ударным фронтом.

В табл. 4 представлен расчет комбинированным методом средних скоростей на дальней базе при температурных разогревах в локальных областях. Зависимость средней скорости от температуры имеет минимум, значение первоначально уменьшается на 0.41 км/с, а потом растет на 0.72 км/с.

Большой разброс результатов при нормальной температуре мы связываем с очаговым режимом тепловыделения при частичном инициировании химической реакции ударной волной, что ведет к нестабильному режиму распространения фронта УВ. Разогрев стабилизирует скорость ударного фронта в смесевой твердофазной системе.

Проведено измерение скорости в образце с частично прореагировавшей смесью, образец нагревался некоторое время в цилиндрической ампуле до температуры 200 °С. Скорость УВ при нормальной температуре в частично прореагировавшем образце на ближней базе равнялась 2.54 км/с. Это значение лежит в пределах экспериментального разброса значений скорости для исходной стехиометрической смеси при комнатной температуре.

Выполнен рентгеноструктурный анализ продуктов реакции после ударного сжатия смеси Zn—Te (опыт 11). Образец для анализа взят из дальней зоны ампулы, которая отделялась волной разгрузки от ближней зоны. Зарегистрировано практически полное превращение в системе Zn—Te с образованием высокотемпературной кубической фазы ZnTe. Исследованные продукты реакции не могли образоваться в остаточном режиме вследствие распространения медленной волны горения из ближней зоны,

так как характерное время разделения ближней и дальней зон ампулы определяется приходом волны разгрузки на сечение разделения зон, которая следует непосредственно за входящей УВ. Присутствия оксидов металлов также не обнаружено, что свидетельствует в пользу отсутствия реакции на воздухе в остаточном режиме.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в нестационарных процессах одинаковые ударно-волновые состояния не всегда воспроизводимы. Несостоятельность теории стационарной детонации Чепмена — Жуге продемонстрирована для многих ВВ [17]. Скорость детонации, определяемая правилом Чепмена — Жуге как условие касания на плоскости «давление — объем» равновесной детонационной адиабаты и прямой Рэлея, — величина термодинамическая и не зависит от конкретного механизма детонационного горения. Если ввести в рассмотрение кинетические характеристики процесса, определяемые несколькими физико-химическими процессами (химические реакции, колебательная релаксация, теплопроводность в случае неоднородной среды и др.), происходящими в гетерогенной реакционной смеси, то процесс тепловыделения будет определяться соотношением между характерными временами этих процессов. На примере сравнения общего вида теоретических зависимостей для такого характера тепловыделения и для нормального режима детонации показано, что, вообще говоря, существует дискретный набор значений для нормальных режимов детонации. В [18] теоретически рассмотрена устойчивость режимов детонации при немонотонном выделении тепла в случае неединственного решения. Устойчивости детонационной волны к искривлению ее фронта и к распространению второй детонационной волны по ударно-сжатому веществу посвящены многие теоретические исследования (см., например, [19–21]).

Исследуемый нами режим распространения динамического импульса по смеси Zn—Te можно рассматривать как вышеописанный случай немонотонного выделения тепла, экспериментальные результаты должны быть аналогичны явлениям, возникающим при распространении детонации по порошкообразному ВВ с инертными добавками. В таких экспериментах обнаружено несколько уровней скоростей

детонации со скачкообразными переходами от одного к другому [22]. В процессе распространения слабой УВ в дальней зоне образца на границе частиц происходит взаимная диффузия с протеканием химической реакции. Одновременно существует процесс поглощения тепла частями гранул, оставшимися неперемешанными. Идут разгрузка горячих зон в поры и боковая разгрузка образца, происходит эндотермический процесс снижения давления вследствие передачи тепла в инертную среду, выравниваются температуры. При этом возникают неустойчивые режимы, переходящие один в другой и соответственно приводящие к разбросу результатов измерения скорости.

В случае гетерогенной среды температура и тепловыделение связаны сложным образом, детальная картина анализа устойчивости режимов детонации усложняется, но, по существу, релаксация возмущения не отличается от того, что происходит при рассмотрении простого случая — выхода слабой инициирующей УВ на режим нормальной детонации при монотонном выделении тепла. Аналогично, если возмущение есть пересжатая детонационная волна, то возмущение затухает. Эти процессы подробно исследованы экспериментально и теоретически [19, 20]. Таким образом, в случае немонотонного выделения тепла может быть несколько детонационных режимов. Среди них есть режимы устойчивые и неустойчивые относительно перехода друг в друга при малых возмущениях, возникающих случайным образом, что и ведет к разбросу экспериментальных значений.

Предварительный разогрев исследуемого образца при  $T > 150$  °С стабилизирует скорость ударного фронта в твердофазной системе Zn—Te. Наблюдается плавный рост скорости фронта УВ при росте температуры в области выше порогового значения температурного разогрева, воспроизводимость средних значений скорости УВ сравнивается с точностью измерения. Этот факт подтверждает вышеприведенное объяснение значительного разброса данных за счет возникновения неустойчивого режима распространения волны химического превращения, а не погрешностью эксперимента, обусловленной неоднородностью плотности образца, неравномерностью температурного поля предвзрывного разогрева, геометрическими допусками при изготовлении взрывной сборки и т. д.

Значения средней скорости слабой УВ на комбинированной дальней базе при повышении температуры предварительного разогрева растут с 1.3 до 1.6 км/с, что указывает на возможность осуществления режима твердофазной детонации в данной системе. Теоретическая оценка количества образовавшихся газообразных продуктов затруднена в связи с неопределенностью ударных давлений и температур, идентификация присутствия газовой составляющей в продуктах требует дополнительной оптической регистрации процесса. Результат подобен измерениям зависимости средней скорости УВ на дальней базе ( $40 \div 80$  мм) в системе Mn—S [3], где УВ в образце инициировали зарядом нитрометана диаметром 25 мм. Анализ продуктов реакции авторами [3] не проводился, заключение о протекании реакции сделано на основе сравнения показаний контактных и температурных датчиков. В более позднем исследовании [4] те же авторы делают вывод об отсутствии режима твердофазной детонации в системе Mn—S, что, по-видимому, неверно, так как отсутствие ускорения УВ может быть связано как с уменьшением энергии инициирования ниже критического значения за счет быстрой разгрузки волны химического превращения, так и с нестабильностью режима образования ударного фронта и отсутствием регистрации ускорения скорости в ряде опытов.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние предварительного разогрева на среднюю скорость слабой ударной волны при движении по гетерогенной стехиометрической смеси Zn—Te. Средняя скорость ударного фронта возросла на 0.31 км/с при повышении температуры предварительного разогрева с 150 до 300 °С и на 0.72 км/с при увеличении температуры с 230 до 300 °С. Это ускорение движения фронта связано с прохождением волны химического превращения непосредственно за фронтом инициирующей ударной волны, при этом возникает «эффект поршня» за счет увеличения удельного объема продуктов реакции по сравнению со значением этого параметра для ударно-сжатых исходных реагентов. Наблюдаемое увеличение скорости с ростом температуры при условии сохранения этой закономерности на более длинных базах является свидетельством твердофазной детонации в данной системе.

2. Измерена скорость сильной ударной волны на ближней базе при предварительном нагреве стехиометрической гетерогенной смеси  $Zn-Te$ . Рост значения средней скорости по сравнению со случаем движения по холодной смеси составил 0.91 км/с. Увеличение скорости объясняется протеканием реакции в зоне высокого давления и связанного с ней изменения удельного объема, что приводит к ускорению фронта ударной волны.

3. При комнатной температуре наблюдается неустойчивый характер движения слабой ударной волны, связанный с очаговым воспламенением, неустойчивым режимом волны химического превращения, следующей за ударно-волновым фронтом, и возможностью реализации нескольких режимов горения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гордополов Ю. А., Трофимов В. С., Мержанов А. Г. О возможности безгазовой детонации конденсированных систем // Докл. АН. Физика. 1995. Т. 341, № 3. С. 327–329.
2. Физика взрыва / Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович, Р. П. Чельшев, Б. И. Шехтер. М.: Наука, 1975.
3. Jiang J., Goroshin S., Lee J. H. S. Shock wave induced chemical reaction in Mn+S mixture // Shock Compression of Condensed Matter-1997. AIP, 1998. P. 655–658.
4. Lee J. H. S., Goroshin S., Yoshinaks A., et al. Attempt to initiate detonations in metal-sulphur mixtures // Shock Compression in Condensed Matter-1999. AIP, 2000. P. 775–778.
5. Гордополов Ю. А. Ударные волны в СВС // Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. Черногловка: Изд-во «Территория», ИСМАН, 2003. С. 61–72.
6. 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.
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. Гордополов А. Ю., Гордополов Ю. А., Фёдоров В. М., Шихвердиев Р. М. Химические превращения в смеси  $Ti-C$ , инициированные ударной волной // XII Симпозиум по горению и взрыву. Ч. 2. Черногловка, 2000. С. 190–192.
10. Thadhani N. N., Graham R. A., Royal T. E., et al. Shock-induced chemical reactions in titanium-silicon powder mixtures of different morphologies: Time-resolved pressure measurements and materials analysis // J. Appl. Phys. 1997. V. 82, N 3. P. 1113–1128.
11. Batsanov S. S. Synthesis and modification of materials by shock waves: real-time measurements and mechanisms of reaction // Mater. Sci. Eng. 1996. V. A210. P. 57–63.
12. Batsanov S. S. Effects of Explosions on Materials. New York: Springer, 1994.
13. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.
14. Бацанов С. С. Твердофазные химические реакции в ударных волнах: кинетические исследования и механизм // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 1. С. 115–128.
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. Трофимов В. С., Трофимова Г. П. Простые доказательства зависимости скорости реакции от скорости деформации вещества в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 1. С. 136–142.
17. Devis W. C., Crag B. G., Ramsay J. B. Failure of the Chapman — Jouguet theory for liquid and solid explosives // Phys. Fluids. 1965. V. 8. P. 2169.
18. Кузнецов Н. М. К неоднозначности и устойчивости детонационного режима // ЖЭТФ. 1967. Т. 52, вып. 1. С. 309–317.
19. Шелкин К. И. Два случая неустойчивого горения // ЖЭТФ. 1959. Т. 36, вып. 2. С. 600–606.
20. Пухначев В. В. Об устойчивости детонации Чепмена — Жуке // ПМТФ. 1963. № 6. С. 66–73.
21. Зайдель Р. М., Зельдович Я. Б. Одномерная неустойчивость и затухание детонации // ПМТФ. 1963. № 6. С. 59–65.
22. Димза Г. В. Исследование особенностей детонации ВВ с твердыми инертными добавками // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 14, № 2. С. 138–141.

Поступила в редакцию 6/IV 2004 г.,  
в окончательном варианте — 4/V 2005 г.