

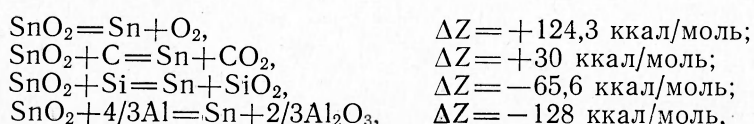
3. H. Eiring, D. E. Powell a. o. Chem. Rev., 1949, 45, 69.
4. I. W. Taylor. Detonation in condensed Explosives. Oxford, 1952.
5. G. B. Cook. Proc. Roy. Soc., 1958, A246, 146.
6. Ф. Броуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. М., ИЛ, 1963.
7. G. P. Sachia, E. G. Whitbread. Proc. Roy. Soc., 1958, A246, 268.
8. G. E. Seay, L. B. Seely. J. Appl. Phys., 1961, 32, 1092.
9. С. Н. Johansson. Proc. Roy. Soc., 1958, A246, 160.
10. I. H. Blackburn, L. B. Seely. Nature, 1962, 194, 370.
11. A. W. Campbell, W. L. Davis a. o. Phys. Fluids, 1961, 4, 4, 498.
12. S. J. Jacobs, T. R. Liddiard, B. T. Drimmer. 9-th Symposium (International) on Combustion, N. Y.—London, 1963.
13. А. К. Парфенов. Канд. дис., ИХФ АН СССР, 1967.
14. Е. Н. Александров, В. А. Веретенников и др. ФГВ, 1968, 4, 3, 400.
15. R. H. Dinagar, R. H. Rochester, M. S. Millican. Explosivstoffe, 1963, 9, 188.
16. N. Griffiths, N. Laidler, S. T. Spooner. Comb. and Flame, 1963, 7, 4, 347.
17. J. Eadie. 4-th Symposium on Detonation, White Ooka, Md., 1966, Washington, 1967, p. 399.
18. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1939, 9, 12.
19. Я. Б. Зельдович. Докл. АН СССР, 1963, 150, 2.
20. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1963, 148, 1.
21. В. Н. Вилунов, А. К. Колчин. ФГВ, 1966, 2, 3.
22. А. П. Гинстлинг. ЖПХ, 1951, 24, 566.
23. Л. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
24. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 1271.
25. Л. З. Рушинский. Математическая обработка результатов эксперимента. М., «Наука», 1970.
26. А. Н. Дремин, И. А. Карпухин. ПМТФ, 1960, 3, 184.
27. А. Дж. Чабай. В сб. Механика горных пород. Под ред. Н. В. Мельникова и А. П. Протодяконова. М., «Недра», 1966.
28. А. Н. Афанасенков, В. М. Богомоллов, И. М. Воскобойников. ПМТФ, 1969, 4, 137.
29. А. Н. Дремин, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1959, 127, 6, 1995.
30. А. Я. Апин, Л. Н. Стесик, Н. С. Шведова. Докл. АН СССР, 1961, 137, 4, 909.
31. В. С. Илюхин, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1961, 140, 1, 179.
32. Химия твердого состояния. Под ред. В. Гарнер. М., ИЛ., 1961.
33. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967.
34. S. P. Gill. Astronautica Acta, 1970, 15, 5—6, 427.

УДК 532.593.044 : 546.814—31

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ SnO₂ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Е. Г. Аввакумов, В. Е. Дьяков, А. И. Матыцин, А. М. Ставер
(Новосибирск)

В литературе отмечалось сходство химических процессов, инициируемых ударными волнами в твердых телах, с процессами, идущими под действием давления и сдвига [1], а также с механохимическими процессами [2]. Данная работа проведена с целью выяснить, насколько полна аналогия между химическими реакциями, идущими под действием ударных волн, и реакциями, идущими при совместном истирании смесей в высоконапряженных измельчительных аппаратах. Исследовались следующие реакции:



где ΔZ — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала. Для приготовления исходных смесей использовались SnO_2 квалификации ч. д. а., а также графит с содержанием основного вещества не менее 99,9%, Si — 99,9%, Al (пудра) — 82% и Al (порошок) — 98,8%. Данные по теплофизическим свойствам веществ были взяты из [3]. Смесей исходных веществ подвергались воздействию ударных волн или истирались в центробежно-планетарной мельнице по методике [4].

Методика экспериментов по ударному сжатию была следующей. Исходные смеси твердых веществ, содержащие восстановитель в количестве, в 1,5—3 раза большем необходимого по стехиометрии реакции, растирались в агатовой ступке 15—30 мин до образования однородной по виду смеси. Частицы вещества измельчались при этом до следующих размеров: SnO_2 — 5 мкм, С — 30 мкм, Si — 30 мкм, Al (пудра) — 5 мкм, Al (порошок) — 200 мкм. Смесь порошков заполнялась цилиндрическая ампула сохранения, которая размещалась по оси заряда и обжималась по обычной схеме скользящей детонацией ВВ [5]. В опытах использовались стальные и медные ампулы. Степень заполнения ампул κ (отношение объема занимаемого веществом к объему ампулы) составляла 0,7—0,8 во всех опытах, за исключением тех, где исследовалась зависимость степени восстановления от начальной пористости. В качестве ВВ использовались: аммонит 6ЖВ+аммиачная селитра (1 : 2), аммонит+аммиачная селитра (1 : 1) и аммонит начальной плотности $\rho_0 = 1,0$ —1,1 г/см³, а также аммонит+гексоген и гексоген с начальной плотностью $\rho_0 = 1,1$ —1,2 г/см³. Давления Чепмена — Жуге, найденные по данным работ [6—8], составляли для этих ВВ 15, 20, 75, 120 и 150 кбар соответственно.

Для исследования влияния предварительного нагрева или охлаждения ампулы с веществом на глубину превращения производилось охлаждение заряда с ампулой жидким азотом в течение 30 мин, или нагревание по схеме, приведенной на рис. 1. Нагрев ампулы осуществлялся нагревателем 3 из константановой проволоки диаметром 0,3 мм, по которой пропускался ток силой 8 А. Проволока размещалась по оси ампулы и изолировалась от нее керамикой 2, концы проволоки подсоединялись к тоководам 1. С целью предохранения заряда ВВ 4 от преждевременной детонации ампула отделялась от него слоем термоизолятора 5. Температура оболочки ампулы в процессе нагревания контролировалась медь-константановой термопарой 6. Специальными опытами было показано, что термоизолирующая оболочка не влияет существенно на результаты опытов.

При исследовании влияния многократного обжатия смеси на глубину превращения часть опытов проводилась без вскрытия ампул, а в другой части опытов после ударного воздействия ампула вскрывалась, ее содержимое извлекалось и растиралось в ступке. Порошок запрессовывался в другую ампулу до исходной пористости и подвергался ударному воздействию.

После обжатия ампула вскрывалась и ее содержимое подвергалось рентгеноструктурному анализу (установка УРС-60, медное излучение). Затем проводился фазовый анализ по известной методике [9] путем последовательного выщелачивания пробы в щелочном и кислом растворах. В процессе анализа определялись весовые количества SnO , Sn и SnO_2 в пробе и рассчитывались величины α_1 и α_2 (доля атомов олова, восстановленных до металлического олова, и закиси олова соответственно). Полная степень восстановления $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2) \cdot 100\%$. Среднеквадратичная ошибка химического анализа, опреде-

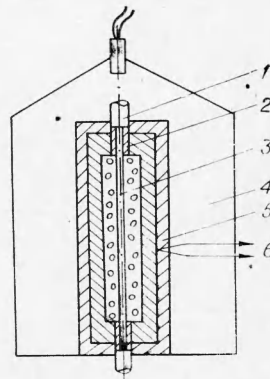


Рис. 1.

ленная путем анализа идентичных проб, равна 0,5%, а при использовании в качестве восстановителя алюминия появляется дополнительная погрешность (до 10% от измеряемой величины) вследствие несовершенства методики химического анализа.

Результаты опытов и их обсуждение

Данные рентгеноструктурного анализа образцов показывают, что из продуктов реакции, как правило, всегда хорошо регистрируется β -Sn, был обнаружен α - Al_2O_3 при обжати SnO₂+Al (пудра) смесью аммонит+гексоген и, кроме того, в одном из опытов, при обжати аммонитом смеси SnO₂+C с максимальной пористостью, на дебаграмме была зарегистрирована система линий, интерпретированная как SnO тетрагональной структуры.

Граница обнаружения β -Sn рентгеноструктурным анализом для различных опытов находится в интервале $3\% \leq \alpha \leq 20\%$. Обычно линии β -Sn начинают регистрироваться на дебаграммах при степени восстановления $\alpha \sim 5\%$, что соответствует содержанию β -Sn в пробе 2—3 об. %.

На рис. 2 приведены данные химического анализа смесей, содержащих различные восстановители (1 — SnO₂; 2 — SnO₂+C; 3 — SnO₂+Si; 4 — SnO₂+Al (пудра); 5 — SnO₂+Al (порошок)), в зависимости от интенсивности ударного сжатия (давления в точке Чепмена — Жуге). На этом же графике приведены результаты опытов с изменением величины частиц восстановителя (алюминия). Видно, что для всех ВВ величина α изменяется в соответствии со значением стандартного изобарно-изотермического потенциала; степень восстановления растет с интенсивностью ударного воздействия; увеличение диаметра частиц алюминия в 40 раз уменьшает степень восстановления двуокиси олова в 8—10 раз.

Зависимость α от степени заполнения ампулы представлена на рис. 3 (1 — SnO₂; 2 — SnO₂+C; 3 — SnO₂+Si). Обжатие ампул в этих опытах производилось аммонитом, после обжати наблюдался разогрев ампул, который был тем значительней, чем больше исходная пористость. Видно, что для всех исследованных смесей α растет с начальной пористостью.

На рис. 4 (1 — SnO₂+Si; 2 — SnO₂) представлена зависимость степени восстановления от начальной температуры, величины которых для смеси SnO₂+Si составляли 77, 300 и 400 К, а для SnO₂ — 77, 300 К. Обжатие SnO₂+Si производилось аммонитом, а SnO₂ — гексогеном. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что при понижении начальной температуры до температуры жидкого азота α практически не меняется и несколько

возрастает при нагреве.

На рис. 5 приведены результаты экспериментов по одно-, двух-, и трехкратному обжатию смеси SnO₂+Si аммонитом. Результаты опытов свидетельствуют о том, что увеличение количества ударных воздействий на ампулу по-разному влияет на степень восстановления: уменьшает α в опытах без размола (рис. 5, 2) и не меняет или несколько повышает в опытах с размолотом (рис. 5, 1).

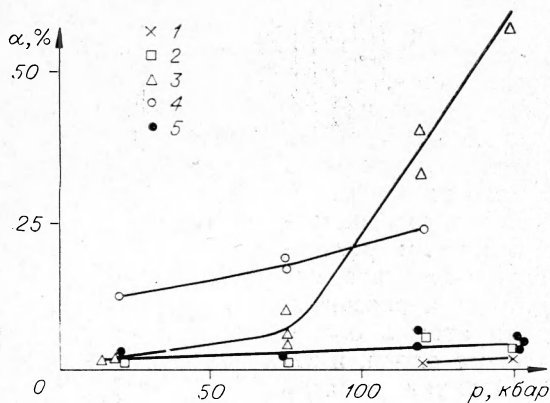


Рис. 2.

На рис. 6 приведены результаты механохимического восстановления двуокиси олова в планетарной мельнице (1 — SnO₂; 2 — SnO₂+C; 3 — SnO₂+Si; 4 — SnO₂+Al). Как и при ударном сжатии степень восстановления возрастает по мере уменьшения изобарно-изотермического потенциала реакции. Однако в отличие от опытов по ударному сжатию величина α для реакций с положительным ΔZ (SnO₂=Sn+O₂ и SnO₂+C=Sn+CO₂) практически одинакова.

Эксперименты по ударному сжатию пористых тел давлениями до 200 кбар [10] показывают, что при достижении давления, превышающего предел прочности сжимаемого вещества, плотность за фронтом ударной волны несущественно отличается от плотности сплошного вещества. Поскольку предел прочности на сдвиг большинства твердых тел не превышает 10 кбар [11], не будет, видимо, слишком грубым приближением считать, что в наших опытах порошок при любом давлении спрессовывался от исходной плотности до плотности сплошного вещества. Деформация, которую при этом испытывал образец, зависела от начальной пористости вещества, а равновесная температура ударного сжатия росла как с увеличением давления, так и с ростом начальной пористости. Если теперь рассмотреть в совокупности данные экспериментов, то видно, что во всех сериях опытов большими величинами α всегда соответствуют большие температуры ударного сжатия и не всегда большие давления или степени деформации.

На увеличение температуры ударного сжатия как на возможную причину увеличения степени разложения карбоната кадмия обращалось внимание еще в работе [12]. Оценим равновесную температуру при ударном сжатии в наших опытах. Как известно, изменение внутренней энергии вещества $\Delta E = \frac{1}{2} p \Delta V$, где p — давление, а V — изменение объема за фронтом ударной волны. Практически вся энергия при ударном сжатии пористого вещества расходуется на разогрев. Поэтому получим для давления 100 кбар и степени заполнения $\kappa = 0,75$ равновесную температуру в SnO₂+C за фронтом ударной волны $\sim 400^\circ\text{C}$, а в SnO₂+Si — $600-700^\circ\text{C}$. Эти же температуры сохранятся и после прихода волны разгрузки. Однако действием таких остаточных температур нельзя объяснить не только реакцию восстановления двуокиси олова углеродом, которая становится термодинамически выгодной только при температурах выше 600°C ,

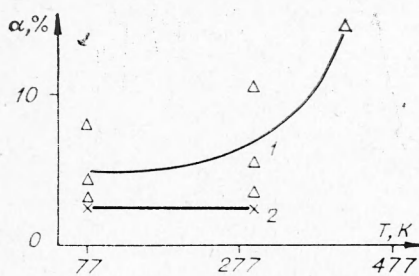


Рис. 4.

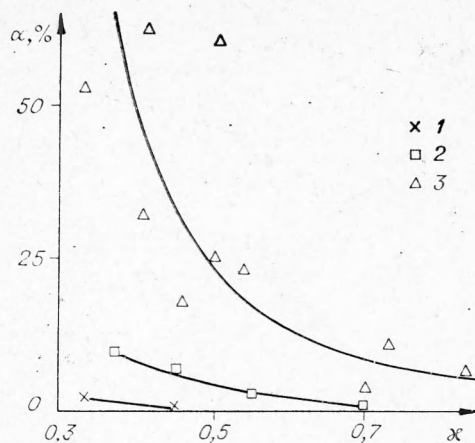


Рис. 3.

но и величину α при восстановлении SnO₂ кремнием. Действительно, по данным работы [13] при совместном нагревании предварительно измельченных и спрессованных под давлением 250 кг/см² SnO₂+Si в течение 2-х часов при температуре 600°C степень восстановления 11%, а при температуре 800°C — 42%. В наших же экспериментах непосредственно после ударного сжатия происходило быстрое охлаждение вещества за счет теплоотвода в срав-

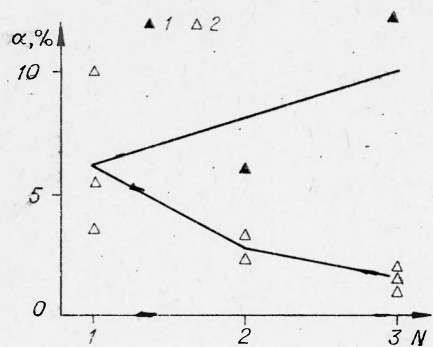


Рис. 5.

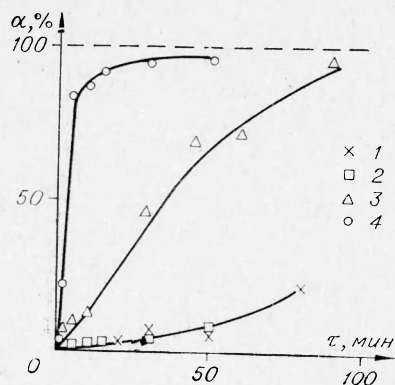


Рис. 6.

нительно холодные стенки ампулы, после чего ампула более медленно остывала до нормальной температуры. Причем весь процесс остывания происходил за время не более 15 мин.

Приведенные выше соображения показывают, что влиянием остаточных температур невозможно удовлетворительно объяснить результаты всех экспериментов. Следует, однако, обратить внимание на то, что все приведенные оценки температур действительно для равновесного нагрева образца ударной волной. В действительности разогрев образца при ударной деформации должен быть существенно неравновесным. Поскольку образец в микрообъемах неоднороден, то существуют области, в которых деформация должна проходить более интенсивно и температура в них при этом должна быть выше, чем в окружающих областях. Такими областями могут быть поры и границы между частицами. Именно здесь возможны более интенсивные деформации, при которых будет иметь место перемешивание вещества и локальный подъем температуры. Плотность внутренней энергии в этих областях может быть, по-видимому, в несколько раз выше, чем средняя внутренняя энергия образца. Отсюда следует, что когда равновесная температура образца составляет $\sim 500^\circ\text{C}$, то непосредственно за фронтом ударной волны в образце могут существовать микрообъемы с более высокой температурой, которой может оказаться достаточно для протекания наблюдаемых реакций.

Время существования тепловой неравновесности составляет по оценкам 10^{-8} — 10^{-5} с. В течение этого времени может происходить закалка промежуточных продуктов реакции, чем, видимо, объясняется отличие разложения вещества под действием ударных волн от обычного термолитиза [14]. Следует добавить, что существование тепловой неравновесности при сжатии порошка ударными волнами недавно подтверждено экспериментально [15, 16]. Аналогичные соображения о роли «горячих точек» и быстрого охлаждения для понимания специфики механохимических реакций уже высказывались в литературе [17]. По оценкам; приведенным в этой работе, локальный нагрев за счет трения при истирании веществ может достигать 500 — 700°C . Различие в величинах локального нагрева хорошо объясняет разницу в результатах наших опытов по ударному сжатию SnO_2 и $\text{SnO}_2 + \text{C}$ и истиранию их в планетарной мельнице. Локальные температуры во втором случае, по-видимому, не достаточны для восстановления двуокиси олова углеродом, а те величины α , которые зарегистрированы в опыте, можно объяснить восстановлением двуокиси олова материалом стенок барабана и шаров железом, а также увеличением растворимости SnO_2 в процессе истирания [13]. Кроме температуры, еще один фактор, играющий важную роль как при ударном сжатии, так и при механической обработке по-

рошков,— это величина поверхности контакта между частицами, которая уменьшается по мере увеличения размеров частиц. Степень восстановления двуокиси олова алюминием в наших опытах уменьшилась при увеличении размеров частиц алюминия. Необходимо, однако, отметить, что с увеличением размеров частиц в ~ 40 раз поверхность уменьшилась в ~ 40 раз, а α уменьшилась только в 8—10 раз. Видимо, в этом случае увеличение чистоты исходного алюминия до некоторой степени скомпенсировало влияние изменения поверхности контакта.

Результаты многократного сжатия с размолом также хорошо согласуются с гипотезой «горячих точек». Однако не вполне объяснимым выглядит факт уменьшения α при многократном обжати в опытах без разлома. Эти результаты расходятся с результатами работы [12], в которой наблюдалось увеличение степени разложения карбоната кадмия при одно-, двух- и трехкратных последовательных обжатиях.

Таким образом, особенности исследованных реакций восстановления двуокиси олова при ударно-волновом сжатии могут быть объяснены на основе гипотезы о существовании «горячих точек». Причиной сходства реакций, идущих при истирании веществ и их ударном сжатии, может быть наличие в обоих случаях высоких локальных температур, а также та существенная роль, которую играет для этих процессов величина поверхности контакта.

В заключение авторы благодарят Т. С. Тесленко за помощь при рентгеноструктурном анализе образцов.

*Поступила в редакцию
8/XII 1974*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов. Усп. химии, 1968, 37, 5, 898.
2. П. Ю. Бутягин. Усп. химии, 1970, 40, 11, 1935.
3. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65-ти элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965.
4. Е. Г. Аввакумов, В. В. Болдырев, И. Д. Кособудский. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1972, 9, 4, 45.
5. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. ФГВ, 1965, 1, 1, 103.
6. А. Н. Дремин, С. Д. Савров и др. Детонационные волны в конденсированных средах. М., «Наука», 1970.
7. А. Н. Дремин, К. К. Шведов и др. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 1972, 1, 46.
8. А. А. Дерибас. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск, «Наука», 1972.
9. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М.—Л., «Химия», 1965.
10. А. А. Баканова, И. П. Дудолодов, Ю. Н. Сутулов. ПМТФ, 1974, 2, 117.
11. Справочник физических констант горных пород. М., «Мир», 1973.
12. С. С. Бацанов, В. А. Бахмутская и др. ФГВ, 1967, 3, 1, 147.
13. Е. Г. Аввакумов, В. Е. Дьяков и др. Изв. СО АН СССР, серия химич., 1974, 1, 2, 26.
14. А. И. Лапшин, В. Е. Бородаевский, С. С. Бацанов. Химия высоких энергий, 1970, 4, 2, 154.
15. В. Ф. Нестеренко. ФГВ, 1975, 11, 3.
16. Г. В. Беляков. Докл. АН СССР, 1974, 218, 6, 1280.
17. В. В. Болдырев. Кинетика и катализ, 1972, 13, 6, 1411.