

ТВЕРДОФАЗНЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИНИЦИИРОВАННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ РАЗРУШЕНИЕМ

*А.М.Занин, Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов,
В.И.Гольданский*

Исследовано низкотемпературное твердофазное превращение в стеклообразной системе хлор – метилдихлорэтан, активированной облучением. Показано, что образование трещин при низких температурах (4,2 – 77К) в монолитном образце, приводит к инициированию развивающейся затем спонтанно превращения. В ходе процесса появляются новые трещины, ускоряющие превращение, что и обуславливает его взрывной характер.

В последние годы интенсивно обсуждаются вопросы, связанные с влиянием дефектов в твердом теле, механических напряжений, создаваемых в образце, и макроразрушений его структуры на динамику низкотемпературных превращений. В данной работе исследуется возможность инициирования химических превращений искусственно создаваемым разрушением твердых образцов при низких температурах.

В [1] сообщалось о наблюдении реакции фотохлорирования; спонтанно возникающей с понижением температуры твердого стеклообразного раствора. Авторы [1] интерпретируют это явление как тепловой взрыв, возникающий вследствие накопления энергии внутренних напряжений. Ниже показано, что необходимым условием возникновения такого превращения является нарушение сплошности образца – появление трещин. Именно образование трещин формирует положительную обратную связь, необходимую для протекания взрывного спонтанного превращения.

Для создания нарушений сплошности в образце был выбран метод наведения термических напряжений путем подбора темпа изменения температуры образца, приводящего к возникновению трещин. В эксперимен-

тах использовалась система хлор – метилциклогексан МЦГ¹⁾, приготовленная в виде раствора в мольном соотношении 1 : 3 при 175 К, которая затем охлаждалась (с переходом в стеклообразное состояние при $T_g = 90 - 95$ К) до 4,2 К в кристате, приспособленном для калориметрических измерений. Темп разогрева образца мог варьироваться электрическим нагревателем на блоке калориметра. Для регистрации темпа изменения температуры, способного обеспечить образование трещин в образце и для регистрации самого факта их образования, был выбран дифференциальный сканирующий калориметр: в ходе разогрева или охлаждения образца одновременно фиксировались температура образца и тепловые эффекты происходящих в нем процессов (а именно, появление разветвленной сети трещин или химическое превращение); подробнее о методике см. [3].

При медленном разогреве образцов от 4,2 до 77 К растрескивание отсутствует и калориметр не фиксирует каких-либо тепловых эффектов (рис. А и Б сплошные линии). Быстрый разогрев приводит к растрескиванию образца и сопровождающей его тепловой эффект регистрируется калориметром (рис. В и Г сплошные линии)²⁾. После установления темпа изменения температуры, приводящего к образованию трещин в образце, были проведены аналогичные эксперименты, но с образцами предварительно облученными γ -лучами ^{60}Co (доза 2,7 Мрад) для создания радикалов R, концентрация которых была $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В ходе медленного разогрева такого образца, не приводящего к его растрескиванию, тепловыделение за счет химической реакции не фиксируется (рис А и Б, пунктирные линии). При быстром разогреве в момент растрескивания происходит превращение, развивающееся затем спонтанно и взрывообразно (рис. В и Г пунктирные линии). Концентрация молекул, испытавших превращение по крайней мере на два порядка превышала исходную концентрацию радикалов R.

Если ответственным за этот эффект действительно является процесс образования трещин, то не должно быть существенно, в каком режиме реализуется нарушение сплошности образца: при быстром разогреве или охлаждении. На рис. Д и Е приведены данные для образца, охлаждение которого проводилось достаточно быстро, чтобы вызвать растрескивание. В γ -облученном образце, содержащем радикалы R, как и ожидалось, разрушение образца сопровождалось быстрым превращением; в необлученном образце превращение не происходит.

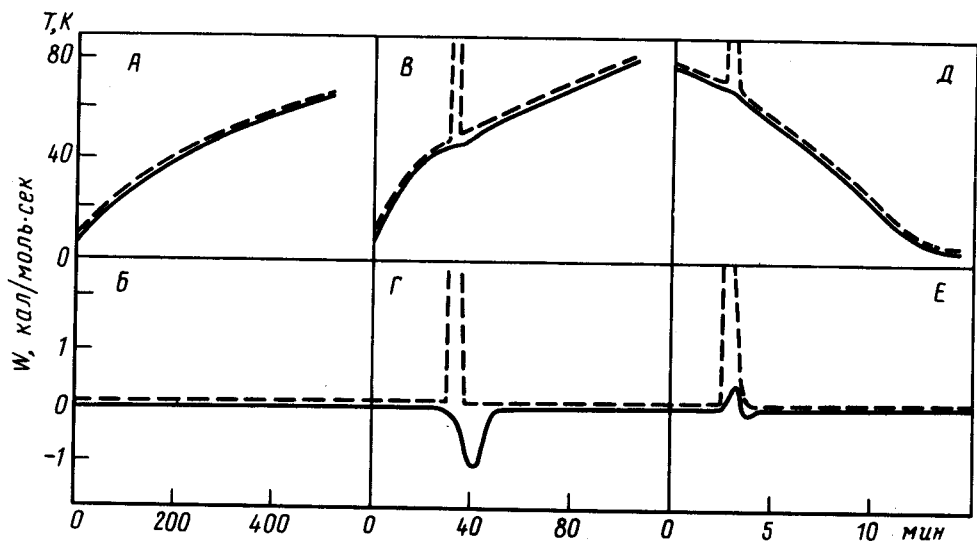
Для доказательства решающей роли образования трещин, как фактора, инициирующего превращение, был поставлен эксперимент с механическим разрушением образца. Для этой цели растрескивание образца,

1) В названной системе может происходить экзотермическая реакция типа $\text{Cl}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{RCl} + \text{HCl}$ с тепловым эффектом $Q \approx 1,35$ эВ и энергией активации $E \approx 0,13$ эВ, измеренными для жидкой фазы [2] (R – радикал МЦГ).

2) Образование трещин в образце можно было фиксировать также по звуку, сопровождавшему этот процесс и просто визуально.

содержащего радикалы R (γ -облучение, доза 3 Мрад), осуществлялось при постоянной температуре термостата (4,2 К) поворотом замороженного в образец тонкого металлического стержня. В момент внесения этого возмущения наблюдался взрывной процесс превращения. Отметим, что превращения, аналогичные описанным выше, наблюдались и для других систем, например, хлор — хлористый бутил и этилен — бромистый водород.

Таким образом, описанные опыты показали, что для возникновения спонтанного превращения в исследуемой системе накопление напряжений, само по себе, является недостаточным, и решающим фактором является возникновение трещин.



Изменение во времени температуры образца ($\text{Cl}_2 + \text{МЦГ}$ мольное соотношение 1 : 3) — А, В и Д и сопровождающих его тепловых эффектов — В, Г и Е. Сплошные линии — необлученные образцы, пунктирные линии — образцы облученные γ -лучами ^{60}Co при 77 К дозой 2,7 Мрад

Необходимо отметить, что существенным является сам процесс появления трещин, а возможно и их состояние в момент образования. Действительно, если образец раздробить еще до того как в нем были созданы радикалы, то ни один из выбранных темпов разогрева не приводит к взрыву. Следовательно, образование трещин играет роль спускового устройства, включающего в действие некоторый механизм обратной связи, приводящий к взрывному характеру течения процесса. Известны лишь два механизма такого рода: тепловой взрыв и разветвленно-цепной. Для однозначного ответа — какой из механизмов реализуется в нашем случае необходимо более детальное экспериментальное исследование, включающее изучение особенностей процесса инициирования, индук-

ционных стадий, влияния размеров образца, характеристик распространения фронта реакции при локальном ее инициировании.

Однако, на основе анализа уже полученных результатов, представляется, что механизм положительной обратной связи, действующий в системе, имеет следующий вид: превращение, протекающее на свежесформированных поверхностях трещин, генерирует новые нарушения структуры (например, из-за различия в плотности начальных и конечных продуктов или из-за возникающих в ходе превращения резких температурных градиентов, создающих термонапряжения), а возросшая концентрация макродефектов приводит к росту скорости реакции, что обуславливает прогрессивное нарастание концентрации дефектов и так далее до взрыва.

Авторы выражают благодарность В.В.Барелко и Э.И.Рашба за ценные обсуждения.

Отделение института химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
29 января 1981 г.

Литература

- [1] В.А.Бендерский, Е.Я.Мисочко, А.А.Овчишиков, П.Г.Филиппов. Письма в ЖЭТФ, 32, 429, 1980.
 - [2] Р.В.Джагашпанян, М.Т.Филиппов. Радиационная химия галогенсодержащих органических соединений. М., Атомиздат, 1973, стр.97.
 - [3] И.М.Баркалов, Д.П.Кирюхин. Высокомолекулярные соединения, 22А, 723, 1980.
-