

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ

А. В. Станкевич

ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина», Снежинск, Россия

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

На фазовых диаграммах веществ и композиционных материалов принято отмечать области существования той или иной фазы вещества (твердое тело, жидкость, газ) и модификации твердого тела (α , β , γ ...). Линии границ существования на Р-Т диаграммах определяют статические характеристики фазовых переходов первого и второго рода. В классификации фазовых переходов особое место занимают полиморфные переходы, которые являются фазовыми переходами второго рода и характеризуются параметром порядка η [1]. С одной стороны кинетику и механизм полиморфных переходов можно представить как величину релаксации параметра порядка, с другой стороны как зависимость константы скорости перемещения молекулярных фрагментов при изменении внешних сил. Первая часть определяется функцией, зависящей от химического потенциала, температуры и давления, а вторая зависимостью скорости и траектории перемещения от температуры и давления.

Учитывая, что различного рода полиморфные переходы меняют степень порядка или коэффициент упаковки частиц в объеме твердого тела (элементарной ячейки), отметим высокую вероятность изменения свойств вещества после фазового перехода. Кроме того, полиморфные переходы могут вызывать деформацию кристаллических веществ, что приводит к расширению или сжатию вещества в готовом изделии, увеличению статического давления в них и к образованию трещин, сколов и других дефектов в материалах. Поэтому знание механизмов протекания подобных процессов важно.

Из практики исследования полиморфных переходов выделим низкоэнергетические переходы с малым коэффициентом релаксации параметра порядка. Такие полиморфные переходы являются низкоэнергетическими, т. е. требующими малого количества энергии для активации процесса перехода из одного состояния в другое, к тому же большинство из таких переходов являются необратимыми при аналогичном воздействии. Константа скорости реакции также имеет невысокие значения порядка 10^{-2} – 10^{-5} с⁻¹ в условиях перепада температур от 10 до 50°C.

В данной работе были проанализированы и обобщены результаты проведенных нами ранее исследований кинетики и механизмов необратимых фазовых переходов II рода $\beta \rightarrow \alpha$ в 2,4-динитроанизоле (20–80°C) [2], $\beta \rightarrow \alpha$ в циклотетраметилтетранитроамине (50–150°C), $\beta \rightarrow \alpha$ в 3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-оне (20–100°C), $\gamma \rightarrow \gamma'$ в 1,1-диамино-2,2-динитроэтилене (170–200°C), все указанные переходы протекают с уменьшением плотности от 1,5 до 8%.

Структурные изменения зарегистрированы изотермическими методами порошковой терморентгенографии внутреннего стандарта. Расчеты данных рентгеновской дифрактометрии выполнены методами полнопрофильного анализа с интегрированным в алгоритм циклом квантового моделирования структуры молекул. Кинетические параметры полиморфного перехода оценивались изотермическими и изоконверсионными методами на основе уравнения Аррениуса. Полученные уравнения кинетики полиморфных переходов позволили описать процессы, происходящие в энергетических молекулярных кристаллах, а также произвести термодинамические расчеты для оценки Р-Т фазовых диаграмм смесей на их основе.

Полученные результаты могут быть использованы при построении физико-математического описания поведения конденсированного вещества при термическом воздействии, хранении, а также при оценке свойств смесевых композиций.

Литература

1. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика. Том X. Физическая кинетика [Текст] / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – 2002. – С. 516–519.

2. **Stankevich, A. V.** Kinetics and Mechanism of the Low-energy β - α Phase Transition of the Second Kind in 2,4-Dinitroanisole [Text] / A. V. Stankevich, N. A. Rasputin A. Kh. Rudina et al. // Defence Technology. – 2024. – Vol. 40. – P. 210–224.
