

**ПРОСТОЙ МЕТОД СНИЖЕНИЯ
УДАРНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ НА ПРИМЕРЕ
ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АНАТАЗА**

УДК 532.593

Кан Сюй, Хунлян Хе, Хуа Тань, Цзяньцзюнь Лю

Институт химической физики, 730000 Ланчжоу, Китай
Юго-западный институт физики жидкостей, 610003 Чэнду, Китай

Разработан простой метод снижения температуры образца при обработке твердых пористых веществ ударной волной. Сущность метода заключается в заполнении образца жидким парафином. Результаты экспериментов показывают, что в результате обработки анатаза, заполненного жидким парафином, образуется фаза высокого давления β -TiO₂, а без парафина — рутил.

Под действием ударной волны (УВ) в твердых веществах образуются дефекты и дислокации, происходят фазовые превращения и химические реакции. В результате физические и химические свойства твердых тел значительно изменяются. В последние годы появилось много работ, посвященных этому вопросу (см., например, обзоры [1–3]). Из-за трудности получения монокристаллов многих неорганических соединений обработке УВ обычно подвергаются образцы порошка, спрессованного лишь до 50–60 % плотности монокристалла. При этом приблизительно половина объема образца заполнена воздухом. Как известно, повышение температуры за фронтом УВ в сплошных твердых веществах и в жидкостях относительно невелико. Например, в случае когда действию УВ с давлением 20 ГПа подвергаются металлы, температура образца не превышает 800 К. Но если действию УВ подвергаются пористые твердые вещества, то газы в порах образца адиабатически сжимаются и достигают высокой температуры (3000 К и выше), что нежелательно при исследовании изменений свойств веществ под действием высоких давлений. Известен ряд попыток снижения ударной температуры образцов. Например, в [4] предложен метод, «приближенный к изоэнтропическому сжатию», но он не получил широкого применения из-за сложности экспериментальной методики.

В данной работе разработан новый довольно простой метод снижения ударной температуры образцов, в котором применяется твердый пористый образец, заполненный жидким парафином. В этом случае температура в нем намного ниже, чем в обычном пористом образце, обработанном УВ с тем же давлением. В качестве примера изложены предварительные результаты по фазовым превращениям анатаза (TiO₂), полученные при помощи разработанного и стандартного методов.

В экспериментах применяли химически чистый TiO₂, что подтверждал рентгеновский анализ. Жидкий парафин (х. ч.) имеет температуру кипения выше 610 К и плотность 0,850 г/см³. Порошки прессовали давлением до 1,5 т/см². Плотность образца диаметром 30 мм составляла \approx 50 % истинной плотности TiO₂.

Заполненные образцы изготавливали из смеси порошка TiO₂ и жидкого парафина.

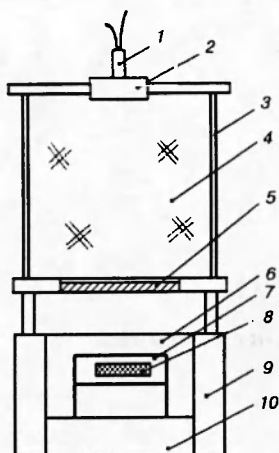


Рис. 1. Устройство для обработки образцов ударной волной:

1 — детонатор, 2 — промежуточный заряд, 3 — сосуд для нитрометана ($\varnothing 100 \times 150$ мм), 4 — основной заряд, 5 — стальная пластина, 6 — устройство для сохранения образцов, 7 — капсула для образца, 8 — образец, 9 — стальной цилиндр, 10 — стальное основание

При прессовании некоторое количество парафина выдавливалось. Плотность образца была такова, что приблизительно 95 % объема пор в TiO_2 заполнялось жидким парафином.

Обработку образца проводили ударом стальной пластины толщиной 2 мм, ускоренной до 3,16 км/ч детонацией жидкого взрывчатого вещества (нитрометана). Схема эксперимента показана на рис. 1 [5]. Для вычисления начальных давлений УВ в образцах применяли метод отражения [6]. Поскольку адиабата Гюгонио для используемого жидкого парафина отсутствует, в расчете пользовались данными для н-тетракосана (прямолинейный парафин с 24 атомами углерода), взятыми из [7], $U_s = 2,984 + 1,486U_p$ км/с. Аналогичное соотношение для TiO_2 взято из [8]: $U_s = 2,926 + 1,865U_p$ для $\rho_0 = 4,25$ г/см³. Отсюда с помощью метода из работы [9] вычислена ударная адиабата пористого TiO_2 : $U_s = 0,61 + 1,83U_p$ для $\rho_0 = 2,0$ г/см³. В результате расчетное давление УВ в образце составило 35,8 ГПа. Ударная адиабата смеси получена линейной интерполяцией коэффициентов в уравнениях для TiO_2 и жидкого парафина. Для состава 82 % TiO_2 + 18 % жидкого парафина $U_s = 2,936 + 1,800U_p$ (плотность прессовки 3,43 г/см³). При ударе стальной пластиной расчетное давление УВ в образце (52,9 ГПа) значительно выше, чем давление в пористом TiO_2 .

Вычисление ударной температуры — довольно трудная задача. Приблизительная оценка для смеси TiO_2 и жидкого парафина как сплошного вещества дает значение, не превышающее 770 К. Для пористого TiO_2 с плотностью 2,0 г/см³ (при давлении УВ в образце 35,8 ГПа) расчет температуры одномерным методом, предложенным в [10], дает величину ≈ 3000 К.

После ударной обработки жидкий парафин в образце удаляли при помощи вытяжки нефтяным эфиром (температура кипения $333 \div 363$ К) в течение 10 ч. Образец сушили при 380 К; остаток органических веществ в нем, определявшийся прокаливанием при 1270 К, был меньше 0,3 %. После выпаривания нефтяного эфира из вытяжки полученный жидкий парафин исследовали при помощи ИК-спектроскопии и определяли индекс дифракции. Результаты этого исследования показали, что химические превращения в жидком парафине после ударной обработки несущественны.

На рис. 2 представлены результаты рентгеновского анализа образцов после ударной обработки. Для TiO_2 , не заполненного жидким парафином, на рентгенограмме видны линии TiO_2 и рутила. По интенсивностям вычислены содержания этих компонентов, кото-

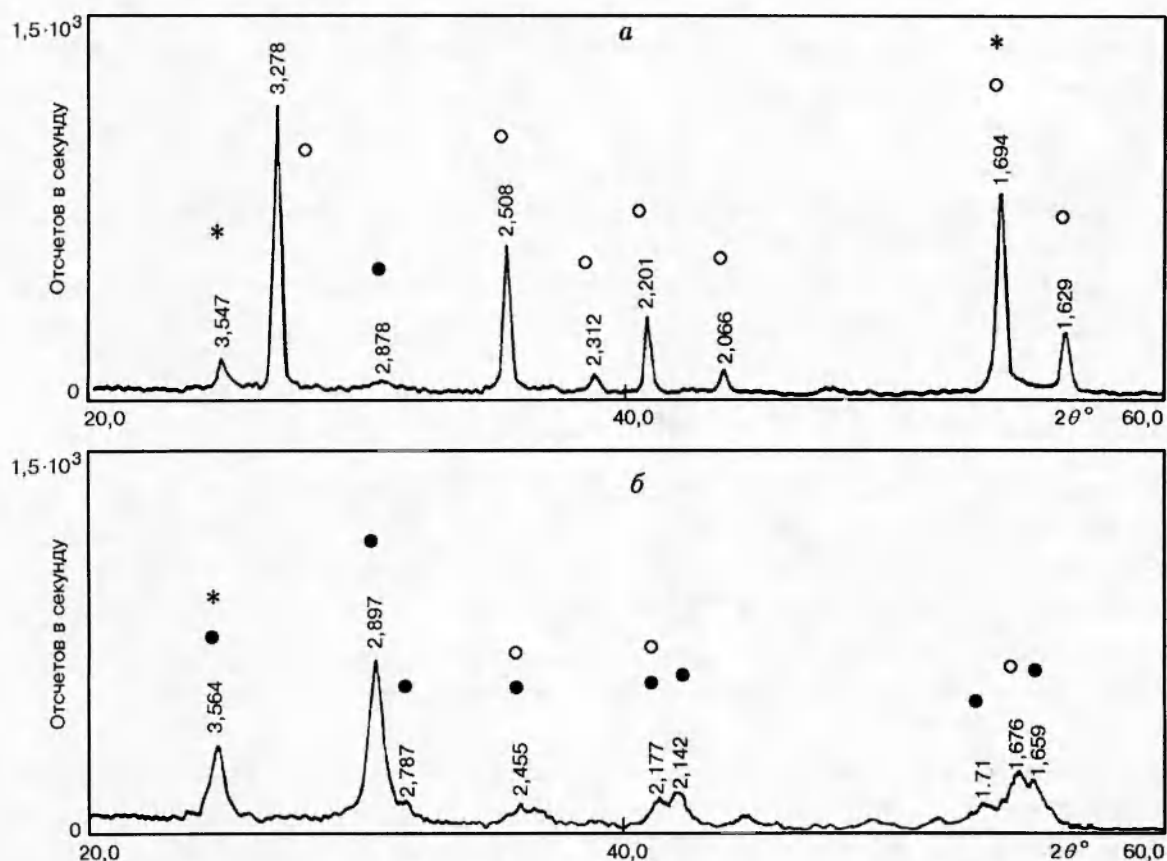


Рис. 2. Рентгенограммы TiO_2 после обработки ударной волной:

a — пористый TiO_2 , *б* — TiO_2 , заполненный жидким парафином; \circ — рутил, \bullet — β - TiO_2 -фаза, * — TiO_2

рые составляют 7,8 и 91,2 % соответственно. Заметим, что до обработки ударной волной рентгенограмма исходного TiO_2 содержала только линии TiO_2 . На рис. 2, *б* не видны линии TiO_2 и рутила, но появились почти все главные линии β - TiO_2 -фазы высокого давления [11]. Показанные на рис. 2, *б* *d*-значения несколько больше (на 0,05 Å) стандартных. Ширина линий заметно увеличилась, что говорит о довольно большом количестве дефектов и дислокаций в полученном продукте.

По этим результатам можно высказать следующие предварительные соображения. Когда пористый TiO_2 подвергается ударной обработке, в образце развиваются высокое давление и высокая температура. При высокой температуре TiO_2 превращается в более устойчивую форму — рутил. Давление в образце (35,8 ГПа) недостаточно большое, чтобы вызвать существенное фазовое изменение. В случае TiO_2 , заполненного жидким парафином, ударная температура значительно ниже, чем в предыдущем случае, но давление выше (52,9 ГПа). Здесь высокое давление играет главную роль в фазовом превращении TiO_2 , в результате которого в качестве основного продукта получают β - TiO_2 -фазу высокого давления.

Основываясь на этих предварительных результатах, можно утверждать, что предложенный в настоящей работе простой метод обработки образцов высоким ударным давлением без значительного влияния высокой температуры будет способствовать развитию исследований превращений твердых веществ под действием высокого динамического да-

вления.

В данной работе приведены лишь предварительные результаты. Чтобы сделать этот метод более совершенным, необходимы дальнейшие исследования. Например, надо получить соотношение Гюгоню для применяемого жидкого парафина; определить предел давления УВ, выше которого могут происходить заметные химические превращения в жидком парафине; применить этот метод для обработки других твердых веществ, чтобы получить больше данных. Эти работы нами ведутся.

Авторы благодарят Комитет фундаментальных исследований естественных наук Китая и Академию инженерной физики Китая за финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thadhani N. N. Prog. Mater. Sci. 1993. V. 37, N 2. P. 117-211.
2. Shock Waves in Materials Sciences / A. B. Sawaoka (Ed.). Tokyo: Springer Verl., 1993.
3. Сюй Кан. Хуахюе Цзиньчжань // Progress in Chem. 1994. V. 6, N 2. P. 125-140.
4. Ададуров Г. А., Бавина Т. В., Бреусов О. Н. Термическое активирование фазового перехода графитоподобного нитрида бора в плотные модификации при квазиизэнтропическом динамическом сжатии // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 2. С. 159.
5. Хе Хунлян, Тань Хуа, Сюй Кан. // Баохунбо юй Чунцзибо (Детонационные и ударные волны). 1995. Вып. 2. С. 159. (Кит.).
6. Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Бражник М. И. Динамическая сжимаемость металлов при давлениях от 400 тысяч до 4 миллионов атмосфер // ЖЭТФ. 1958. Т. 34, № 4. С. 886-893.
7. Трунин Р. Ф., Жерноклетов М. В., Кузнецов Н. Ф., Сутулов Ю. Н. Динамическая сжимаемость насыщенных и ароматических углеводородов // Хим. физика. 1989. Т. 8, № 4. С. 539-545.
8. Compendium of Shock Wave Data. Lawrence Livermore Lab., 1966.
9. McQueen R. G., Marsh S. P., Taylor J. W., et al. // High-Velocity Impact Phenomena. New York: Academic Press, 1970. P. 314.
10. Цзинь Фучянь. Шиян Утай Фанчень Иньлун (Введение в экспериментальные уравнения состояний). Пекин: Науч. изд-во, 1986. (Кит.).
11. X-ray Powder Diffraction File, 21-1236.

Поступила в редакцию 9/IV 1996 г.
