

С. С. Бацанов, А. А. Дерibas
(Новосибирск)

ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВА НА ВЕЩЕСТВО.
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОКСИ НЕОДИМА

В последнее время в разных областях физики и техники неуклонно увеличивается интерес к высоким давлениям, получаемым методом мощных ударных волн, возникающих при взрыве.

Использование этого метода по отношению к химическим соединениям впервые было осуществлено Ю. Н. Рябиным [1], который подверг ударному сжатию ряд поликристаллических материалов. Затем появились работы, посвященные воздействию мощных ударных волн на металлы [2] и графит [3]. При этом в основном исследовались кривые динамического сжатия этих веществ в различном диапазоне давлений и отмечались некоторые фазовые превращения. Известны также работы, где изучалось образование химических соединений из порошкообразных компонентов, подвергнутых действию взрывных волн [4].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности структурных изменений порошкообразного вещества под действием взрыва. В качестве объекта была выбрана окись неодима, подробно изученная кристаллохимическими методами [5].

Окись неодима в виде тонкого порошка (размер зерна порядка 1—10 м) помещалась в стальную цилиндрическую ампулу, которая помещалась в цилиндрический заряд взрывчатого вещества — гексогена (рис. 1).

Процесс обжатия ампулы происходил следующим образом. После взрыва в заряде формируется плоская кольцевая детонационная волна *ABCD*, (рис. 2). Давление за фронтом этой волны определяется по формуле газовой динамики (см. [6]):

$$p_D = \frac{\rho_0 D^2}{4},$$

где D — скорость детонации (для насыпного гексогена $D=6,6$ км/сек) и ρ_0 — насыпная плотность взрывчатого вещества (в данном случае $\rho_0=1,1$ г/см³). Отсюда получаем, что для насыпного гексогена величина p_D составляет 120 кбар.

Поскольку скорость детонации превышает скорость звука в материале ампулы, картина течения в окрестности точек *B* и *C* имеет вид, изображенный на рис. 2. Здесь *BE* и *CF* — ударные волны в металле, *BN* и *CP* — границы раздела между металлом и продуктами взрыва.

Давление на фронте волн BE и CF и углы ABN и DCP могут быть оценены из газодинамических соображений. Не приводя подробностей расчета, можно утверждать, что давление в ударной волне того же порядка, что и давление p_D .

Газодинамическая картина течения на границе металл — вещество в точках E и F весьма сложна и в настоящее время не поддается точному расчету. Качественно можно лишь утверждать, что по исследуемому веществу будет двигаться коническая волна упаковки EMF , за фронтом

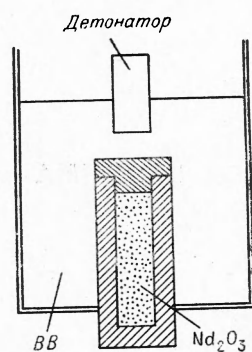


Рис. 1. Схема опыта по ударному сжатию.

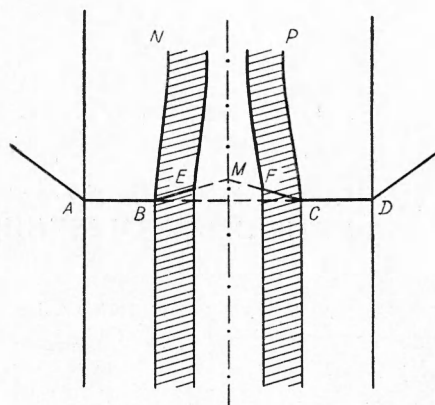


Рис. 2. Схема распространения ударной волны.

которой происходит сжатие вещества. В точке M возможно также маковское отражение. Порядок времени сжатия τ может быть оценен по формуле

$$\tau = \frac{2\delta_0}{c_0} + \frac{2\delta_1}{c_1},$$

где δ_0 и δ_1 — соответственно толщина слоя BB и стенки ампулы, а c_0 и c_1 — скорости звука в продуктах взрыва и в материале ампулы. Очевидно, что при фиксированных δ_1 и c_1 величина τ пропорциональна толщине слоя BB .

Процесс обжаривания всегда вызывал значительное разогревание вещества, после чего происходил сравнительно медленный теплоотвод через стенки ампулы. Вещество после обжаривания имело концентрическую структуру, причем различные кристаллы располагались по цилиндрическим поверхностям. В самом центре вследствие расширения после сжатия часто образовывалась небольшая цилиндрическая полость.

Визуальное и микроскопическое изучение образцов после сжатия показало, что они представляют собой кристаллические сростки (с размером отдельных блоков $0,1$ — 1 мм) гексагональной окиси неодима, т. е. А-форма. Такой результат получается не только тогда, когда ударному сжатию подвергается А-форма, но и тогда, когда исходной является С-форма, причем полиморфное превращение $C \rightarrow A$ происходит практически нацело. Увеличение линейных размеров кристаллических зерен от 1 — 10 м до $0,1$ — 1 мм в результате ударного сжатия не сопровождается, однако, взаимной ориентацией компонентов кристалла, как это видно из их лауэграмм.

Спектроскопическое исследование окиси неодима в инфракрасной области до и после обжаривания позволило определить степень совершен-

ства атомной структуры полученных кристаллов. Как было показано раньше [5], по мере отжига дефектов в кристаллической окиси неодима интенсивность полосы поглощения при $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ уменьшается от 90 до 50%. Этот критерий и был использован нами для исследования внутренней структуры полученных кристаллов.

ИК-спектры были сняты в области $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, образцы для съемок готовились запрессовкой 3 мг Nd_2O_3 в 800 мг КВт. Интенсивность полосы поглощения определялась по максимуму за вычетом фона при 900 см^{-1} . После каждого опыта ИК-спектры полученного материала снимались 2—3 раза, сходимости результатов $\pm 1\%$.

В табл. 1 приведены результаты опытов по изучению влияния разных факторов на качество получающихся кристаллов. Существенным оказалось количество ВВ и плотность набивки исследуемого материала в ампулу. Следует указать, что использованная в данной работе окись неодима содержала 99,9% основного вещества, перед опытами была прокалена при 1000° и в результате имела интенсивность полосы поглощения 86%. В каждом режиме проводилось не менее двух подрывов, и поэтому данные табл. 1 являются результатом усреднения 4—6 измерений спектрограмм.

Как видно из таблицы, минимальная интенсивность, а значит наибольшее совершенство кристаллов, достигнуты при максимальной плотности заполнения ампулы веществом и при взрыве 100 г ВВ; при переходе от 100 к 150 г ВВ в данной схеме опыта результат практически не изменяется.

Наряду с укрупнением кристаллических зерен гексагональной окиси неодима в результате действия ударных волн получается небольшое количество новой модификации — прозрачных или белых изотропных (или псевдоизотропных) кристалликов. В опытах 1—3 этой формы обнаружено не было, а в опытах 5, 8—12 ее количество возрастало, не превышая однако 0,01% от всей массы образца. В большинстве случаев новая модификация образуется вдоль оси ампулы.

Кристаллооптическое исследование показало, что n_D этой фазы колеблется в разных опытах в пределах 1,48—1,50. Показатели преломления А- и С-форм окиси неодима соответственно равны 2,10 и 1,93. Поскольку обжиг окиси неодима происходило в наглухо закрытой ампуле, которая после взрыва сохранялась, причем новая фаза образовывалась, как правило, в центре спрессованного вещества, попадание инородных веществ в ампулу исключено, и единственной примесью может быть атмосферная влага, попавшая в образец в момент его набивания в ампулу. Однако показатель преломления даже тригидрата окиси неодима $\text{Nd}(\text{OH})_3$ равен 1,756, а при меньшем содержании воды показатель преломления должен быть еще выше.

Таким образом, ни у одного кислородсодержащего соединения неодима нет такого низкого показателя преломления. Тем не менее спектральный анализ показал, что новая фаза представляет собой именно соединение неодима.

Таблица 1
Спектроскопическое исследование
качества кристаллов

№ опыта	ВВ, г	Nd_2O_3 , %	Плотность, г/см ³	I, %
1	30	0,5	0,64	71
2	30	1,0	1,27	65
3	30	1,95	2,48	60
4	100	1,95	2,48	56
5	100	3,8	4,83	52
6	150	1,64	2,08	58
7	150	1,95	2,48	56
8	30	1,95	2,48	60
9	65	1,95	2,48	58
10	100	1,95	2,48	56
11	130	1,95	2,48	56
12	150	1,95	2,48	56

Для решения вопроса о составе и структуре новой фазы было проведено ее рентгенографическое исследование в камере РКД-57 на отфильтрованном медном излучении (табл. 2).

Как видно из табл. 2, новая форма окиси неодима очень похожа на А — Nd₂O₃, так как более половины всех линий, причем наиболее точно определяемых, совпадает с рефлексами гексагональной модификации. Однако благодаря выпадению ряда линий рентгенограмма новой модификации индицируется в кубической сингонии с параметром

Таблица 2

Рентгенограммы окисей и гидроокиси неодима

C — Nd ₂ O ₃	Новая фаза Nd ₂ O ₃	А — Nd ₂ O ₃	Nd(OH) ₃
Сильн. 3,19	Сильн. 4,13	Сл. 3,30	Ср. 3,19
Ср. 2,895	Ср. 3,36	Ср. 2,98	Сильн. 3,092
Ср. 2,766	Сильн. 2,93	Сильн. 2,89	О. сл. 2,784
Сл. 2,220	Ср. 2,48	Ср. 2,21	О. сл. 2,482
Сл. 2,159	Ср. 2,243	Сильн. 1,907	О. сильн. 2,222
Сильн. 1,954	Ср. 1,939	" 1,705	Сл. 2,098
Сл. 1,922	О. сл. 1,864	" 1,608	Сл. 1,852
Сл. 1,703	Ср. 1,707	" Сл. 1,594	Сильн. 1,827
Сильн. 1,664	Сл. 1,608	" 1,494	Сл. 1,774
Сл. 1,636	" 1,494	" 1,446	О. сл. 1,729
Сл. 1,598	Сл. 1,440	Сл. 1,359	Сильн. 1,615
О. сл. 1,378	Сл. 1,365	Ср. 1,271	Ср. 1,558
О. сл. 1,367	Сл. 1,272	О. сл. 1,250	Ср. 1,430
Ср. 1,272	" 1,227	Ср. 1,223	Сл. 1,399
Сл. 1,240	" 1,179	Ср. 1,178	Ср. 1,321
О. сл. 1,228	" 1,127	Сл. 1,154	Ср. 1,306
Сл. 1,170	" 1,089	Ср. 1,126	О. сл. 1,278
Сл. 1,132	" 1,060	Сл. 1,104	О. сл. 1,254
Сл. 1,067	" 1,031	Ср. 1,061	О. сильн. 1,214
Ср. 0,938	" 0,912	Сл. 1,035	Ср. 1,136
	" 0,886	Сл. 0,972	Сильн. 1,071
		Сл. 0,956	Сильн. 1,015
		Ср. 0,909	Сильн. 0,969
		Сл. 0,890	Ср. 0,933
		Сл. 0,887	Сильн. 0,891
		О. сл. 0,880	Ср. 0,832
		Ср. 0,866	Сильн. 0,804
		Сл. 0,835	
		Сл. 0,828	
		О. сл. 0,821	
		Сл. 0,807	

Примечание. Интенсивности оценивались визуально по 5-балльной шкале.

$a = 10,09 \text{ \AA}$. Рентгенографическое изучение других образцов новой модификации приводит к несколько отличающимся значениям параметра ячейки. Общий разброс величины параметра ячейки для образцов, полученных из разных опытов, лежит в пределах 9,8—10,1 \AA .

Из табл. 2 также видно, что рентгенометрические константы новой фазы, особенно для сильных линий, резко отличаются от межплоскостных расстояний гидроокиси неодима. Это обстоятельство наряду с данными спектрального и кристаллооптического анализа и самой постановкой эксперимента, позволяет утверждать, что в результате ударного сжатия мы получили новую модификацию окиси неодима с несколько уменьшенным значением параметра ячейки (10 \AA против 11 \AA у С-формы) и резко пониженным показателем преломления.

Рентгеновская плотность новой кубической модификации Nd_2O_3 , вычисленная для 16 формульных единиц в ячейке (как у С-формы), колеблется в пределах 8,7—9,5 г/см³. Используя приведенные выше значения показателя преломления, получаем (по формуле Лорентца — Лоренца) для этой модификации молярную рефракцию, равную 10,4—11,0 см³. Если учесть, что молярная рефракция А-формы Nd_2O_3 равняется 24,2, а С-формы — 25,5 см³ [5], то найденное значение рефракции новой модификации указывает на резкое изменение электронной структуры окиси неодима и не может быть объяснено обычными изменениями характера химической связи, координационного числа и т. д.

Возможным объяснением понижения электронной поляризуемости окиси неодима является предположение об уменьшении числа валентных электронов в новой модификации за счет перехода части внешних электронов в глубину атома. Следует заметить, что уменьшение общей поляризуемости кристаллов (щелочных галогенидов, окислов магния и кремния) при наложении высоких давлений

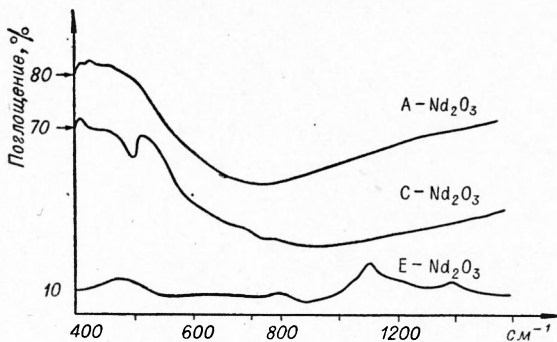


Рис. 3. Спектрограммы окислов неодима.

уже отмечалось [7, 8], хотя отсутствие сведений об изменении электронной части общей поляризации не позволило высказать предположение об изменении электронной структуры кристаллов. Вместе с тем известно, что при сверхвысоких давлениях у некоторых металлов, например у цезия и церия, обнаружен переход внешних электронов в более глубокие слои атомов [9]. На основании этих сведений в совокупности с проведенными экспериментами можно высказать предположение о переходе части внешних электронов атома неодима в более глубокие слои. На понижение кратности связи (валентности) указывает также переход окраски. Спрессованная гексагональная форма окиси неодима имеет сиреневый цвет, а новая фаза — белый.

Для проверки высказанного предположения были сняты ИК-спектры поглощения А- и С-форм окиси неодима и новой модификации в одинаковых условиях. На рис. 3 воспроизведены спектрограммы окислов, причем новая модификация обозначена как Е — Nd_2O_3 от латинского слова «взрыв». Из графика видно, что Е-форма не имеет полосы поглощения при 400 см⁻¹, что, в свою очередь, может рассматриваться как доказательство понижения кратности связи неодим — кислород в данном соединении. Полоса при 1400 см⁻¹ обусловлена, по-видимому, углекислотой, захваченной окислом из атмосферы; происхождение полосы при 1100 см⁻¹ пока не выяснено. Спектроскопическое исследование будет продолжено.

Авторы выражают благодарность акад. М. А. Лаврентьеву за внимание к этой работе, а также канд. геол.-мин. наук Л. П. Соловьевой за помощь в рентгеновских исследованиях.

Поступила в редакцию
28/VIII 1964

