

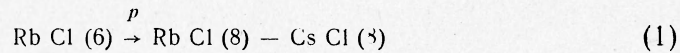
ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВА НА ВЕЩЕСТВО. ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

С. С. Бацанов, Г. С. Доронин,
Э. М. Мороз, И. А. Овсянникова, О. И. Рябинина
(Новосибирск)

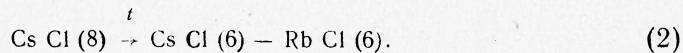
В работах по сварке взрывом было показано, что в условиях ударного сжатия часто имеет место образование твердых растворов между различными металлами [1]. Аналогичные случаи отмечались и в динамических экспериментах с сохранением [2]. Представляет интерес изучить возможности образования твердых растворов неорганических солей при импульсном сжатии соответствующих смесей. В качестве объектов исследования были взяты галогениды щелочных металлов, именно хлориды рубидия и цезия.

Известно, что галогениды рубидия имеют структуру типа NaCl, т. е. координационное число (КЧ) шесть, а у галогенидов цезия КЧ=8. Известно также, что при давлениях 11 кбар галогениды рубидия переходят в структуру типа CsCl [3], а галогениды цезия при температурах выше 445°С, наоборот, понижают свою координацию [4].

Интересно было бы закрепить фазовый переход одной из указанных солей путем образования твердого раствора по схемам:



или



С этой целью было предпринято динамическое сжатие смесей RbCl+CsCl, приготовленных в следующих весовых пропорциях 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 4 : 1, 1 : 20. Температуры и давления, которые развиваются при использовании стандартных цилиндрических или плоских ампул и насыпного гексогена, вполне достаточны для реализации обеих схем.

В самом деле, измерение остаточной температуры по описанной ранее методике [5] для смеси состава 1:1 в плоской ампуле дает через 0,1 сек после взрыва величину $180 \pm 15^\circ\text{C}$. Оценка температуры по уравнению Ми-Грюнайзена за фронтом ударной волны (при коэффициенте Грюнайзена равным 2) дает значение $600 \div 800^\circ\text{C}$. Соответственно давления в нашей схеме опыта имеют порядок 100-150 кбар. Измерения температуры были проведены при весе заряда 50 г, тогда как для образования твердых растворов в плоских ампулах использовались заряды гексогена весом 300 г. В последнем случае появляется возможность многократного отражения ударной волны от нижней и верхней крышек ампулы, что, в свою очередь, ведет к увеличению давления и температуры. Таким образом, данные выше оценки являются лишь нижней границей.

Для изучения веществ, полученных после ударного сжатия, производилось рентгенографическое, кристаллооптическое и рентгеноспектральное исследование, а также измерение плотностей исходных и обжатых материалов.

В таблице приводятся результаты измерений плотностей образцов, обжатых при разных условиях: там же для сравнения приводятся данные по твердому раствору, приготовленному обычным методом — расплавлением смеси.

Из таблицы видно, что во всех взорванных образцах произошло уменьшение удельного веса т. е. процесс идет в том же направлении, в котором изменяются

Плотности обжатых смесей

Rb Cl + Cs Cl	Тип ампулы	Температура взрыва	Заряд ВВ, г	Плотность, г/см ³
1:1	Цилиндр	Комнатная	500	3,24
	Плоская	"	300	3,11
	"	Жидкий азот	300	3,13
2:1	Плоская	Жидкий азот	300	2,84

Примечание. Плотность исходной смеси (RbCl+CsCl), $d=3,27 \text{ г/см}^3$; переплавленной смеси (состав 1 : 1) $d=3,01$ (состав 2 : 1, $d=3,03 \text{ г/см}^3$).

свойства вещества при образовании твердого раствора. На основании этих данных можно даже утверждать, что при образовании твердого раствора произошло уменьшение КЧ (см. [6]).

Микроскопическое исследование показало, что при ударном сжатии смеси 1:1 сохранились исходные соединения, но наряду с ними — приблизительно в половине случаев — появились новые кристаллические зерна с показателями преломления $1,510 \pm 0,005$. Если учесть, что $n_{\text{RbCl}} = 1,494$, а $n_{\text{CsCl}} = 1,531$, то становится

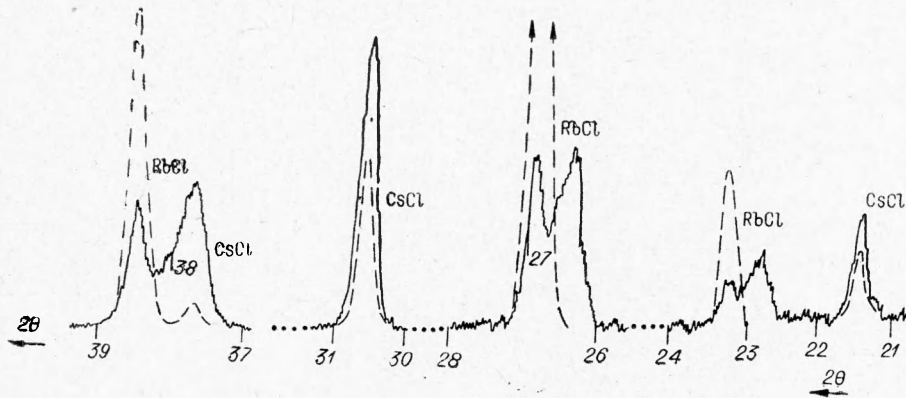


Рис. 1. Дифрактограммы смеси RbCl+CsCl исходной (штриховая линия) и после обжатия (сплошная линия).

очевидным, что кристаллики с промежуточным значением показателя преломления и являются частицами твердого раствора, образовавшегося по типу (2).

Для проверки этого вывода обжатые образцы были подвергнуты рентгенографическому изучению на дифрактометре УРС-50И. На дифрактограммах всех изученных смесей RbCl+CsCl (1:1; 1:2; 4:1; 1:3) было обнаружено уменьшение интенсивности исходных линий RbCl (примерно в 3 раза), повышение интенсивности рефлексов CsCl и появление новых линий, близких к линиям RbCl (линии RbCl как бы «расщепляются») (рис. 1).

Наибольшая интенсивность новых линий наблюдалась при многократном сжатии в цилиндрической ампуле, а также при ударном сжатии в плоской ампуле с предварительным охлаждением ее в жидком азоте.

Ударное сжатие отдельных компонентов смеси дало следующие результаты: дифрактограмма RbCl после взрывной нагрузки не изменилась, а в случае обжатого CsCl наблюдается значительное увеличение интенсивности дифракционных пиков (примерно вдвое), что вызвано увеличением размеров зерен CsCl после ударного сжатия (в среднем с 20 до 50 мк).

Новые линии в дифрактограмме обжатой смеси были проиндексированы в кубической сингонии, в структурном типе NaCl. Однако параметр

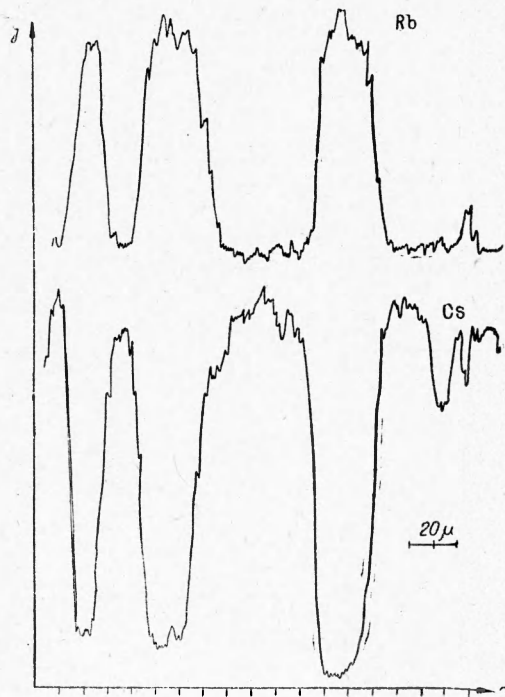


Рис. 2. Распределение Rb и Cs в исходном образце (образец состоит из отдельных зерен RbCl и CsCl). x — координата, I — интенсивность аналитической линии.

ячейки оказался зависящим от условий эксперимента и варьирует в пределах $6,72 > a > 6,65 \text{ \AA}$. По закону Вегарда это значение параметра соответствует твердому раствору RbCl—CsCl (6) с 30%-ным содержанием хлористого цезия.

С целью проверки этого заключения и независимого определения химического состава твердого раствора были сделаны съемки обжатых образцов на микроанализаторе MAP-1. Запись велась по точкам одновременно по двум каналам, регистрировавшим излучение линий K_{α} Rb и L_{α} Cs. Если в исходной смеси присутствовали RbCl и CsCl в виде отдельных зерен, то после обжатия наряду с ними были обнаружены зерна новой фазы с содержанием 67% RbCl и 30% CsCl (расчет концентрации проводился по методу Биркса [7]) (рис. 2, 3).

Таким образом, аналитические данные полностью согласуются с результатами рентгенографического исследования.

Существенно отметить, что состав твердого раствора, получающегося в результате ударного сжатия смеси, практически не зависит от соотношения RbCl : CsCl в исходном образце. Вместе с тем известно, что эти соли дают непрерывный ряд твердых растворов [8], и при классическом методе получения смешанных кристаллов их состав определяется, конечно, начальными условиями. Причина такой специфики ударного образования твердых растворов заключается, по-видимому, в одновременном действии как давления, так и температуры.

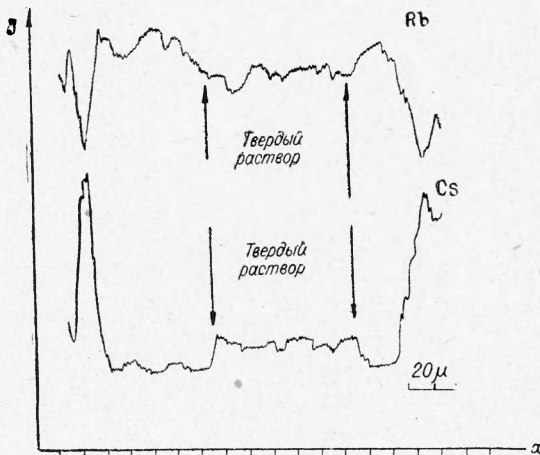


Рис. 3. Распределение Rb и Cs в образце после обжатия. В области новой фазы присутствуют одновременно оба элемента.

Поступила в редакцию
17/XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Deribas, F. Matveenkow a. o. Symposium high dynamic pressure. Paris, 1967.
2. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов. Успехи химии, 1968, 37, 5.
3. Л. Ф. Верешагин, С. С. Кабалкина. Докл. АН СССР, 1957, 113, 4.
4. Р. Авакян, А. Смакула. J. Appl. Phys., 1960, 31, 1720.
5. С. С. Бацанов, Г. С. Доронин и др. ФГВ, 1968, 4, 1.
6. С. С. Бацанов. Структурная рефрактометрия. Изд. МГУ, 1959.
7. Л. С. Биркс. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. М., «Металлургия», 1966.
8. С. Жемчужный, Ф. Рамбах. Изв. СПб. политехн. ин-т, 1909, 12, 349; ЖРФХО, ч. хим., 1909, 41, 1785.