

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Рябинин. Докл. АН СССР, 1956, 109, 2, 289.
2. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. НТПГВ, 1965, 1, 1.
3. Г. А. Ададунов, В. И. Гольдманский, П. А. Ямпольский. Ж. Всесоюзного хим. общества, 1973, 18, 1.
4. E. Karpick. Steel, 1952, 131, 13.
5. U. S. Mokenpa. Patent USA, № 2648125, 1953.
6. R. I. Breicha, S. W. Moges. Amer. Machinist, 1962, 106, 3.
7. E. W. Bougler. Mech. Engineering, 1960, 82, 7.
8. А. М. Ставер. Междунар. симпозиум по обработке материалов высокой энергией. Мариански Лазни, 1970.
9. А. М. Ставер, М. П. Бондарь. Динамика сплошной среды. Вып. 5. Новосибирск, 1971.
10. А. А. Дерибас, В. В. Крупин и др. ФГВ, 1973, 9, 6.
11. Л. В. Альтшулер. УФН, 1965, 85, 197.
12. В. Е. Фортон. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, стр. 561.
13. С. М. Бахрах, В. Н. Зубарев, А. А. Шанин. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, стр. 554.
14. А. М. Ставер. Канд. дисс. Новосибирск, Институт гидродинамики СО АН СССР, 1970.
15. Г. М. Арутюнян, Л. В. Карчевский. Отраженные ударные волны. М., «Машиностроение», 1973.
16. G. R. Fowles, J. H. Isbell. J. Appl. Phys., 1965, 36, 4.
17. Г. А. Ададунов, А. Н. Дремин, Г. И. Каннель. ПМТФ, 1969, 2.

УДК 539.63 : 666.192

ВОЗДЕЙСТВИЕ УДАРНЫХ ВОЛН НА ДВУОКИСЬ КРЕМНИЯ II. КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

А. В. Ананьин, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин,
С. В. Першин, А. И. Рогачева, В. Ф. Тацкий
(Москва)

Бриджмен и Симон [1], исследуя сжимаемость кварцевого стекла при высоких статических давлениях, отметили, что после 100 кбар его уплотнение становится необратимым. В работах [2—5] необратимость уплотнения была подтверждена, но для порогового значения давления указывались значительно более низкие цифры, вплоть до 60 кбар. Маккензи в фундаментальных работах [6—8] обобщил полученные им и другими авторами результаты и пришел к выводу, что разногласия в значениях порогового давления объясняются различиями в величине сдвиговых напряжений, в той или иной мере характерных для разнообразных модификаций аппаратуры, применяющейся при создании высоких давлений. Кроме того, он подчеркнул роль времени действия давлений и истории исследуемых образцов. Максимальная плотность кварцевого стекла,

наблюдавшаяся в «статических» экспериментах, составляла $2,64 \text{ г/см}^3$ [6], т. е. была близка к плотности кварца ($2,65 \text{ г/см}^3$; плотность обычного кварцевого стекла— $2,20 \text{ г/см}^3$). Для плотного кварцевого стекла оставалась справедливой линейная зависимость между плотностью и показателем преломления, характерная для всех форм двуокиси кремния. Это позволяет

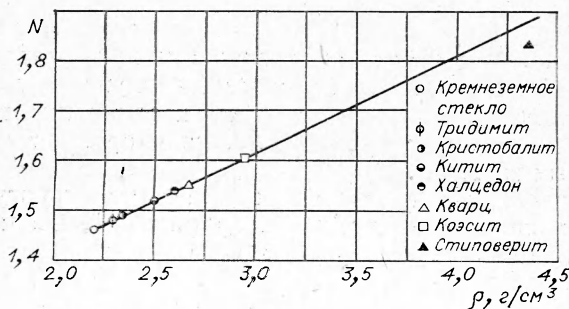


Рис. 1. Зависимость показателя преломления от плотности для различных модификаций двуокиси кремния.

определить плотность микрокристаллоскопически даже для очень маленьких образцов (рис. 1).

Было отмечено, что энергия активации процессов уплотнения и разуплотнения стекол невелика и составляет всего 2—5 ккал/моль, что обеспечивает возвращение в обычное состояние даже при низкотемпературном отжиге. Так, согласно [7], существенное разуплотнение кварцевого стекла наблюдается во время длительного отжига всего при 200°С, а в соответствии с [9] температуры 500°С достаточно, чтобы отжечь плотные стекла за несколько секунд.

Маккензи обратил также внимание на то, что при нагревании плотных стекол из них необычно быстро кристаллизуется кристобалит. Так, например, эта модификация была обнаружена в кварцевом стекле после отжига при 500°С. Это явление Маккензи также связал с напряжениями сдвига, имеющими место в образцах плотного стекла.

Уплотнение кварцевого стекла при ударном сжатии впервые отметил Виард, обнаруживший излом на ударной адиабате этого вещества [10]. Детальное исследование Вакерли [11] показало, что начиная с 98 кбар сжимаемость кварцевого стекла резко возрастает и вплоть до 262 кбар существует область аномально высокой сжимаемости. Образцы, сохраненные после 250 кбар, были мелко раздроблены и аморфны. Плотность отдельных частиц доходила до 2,4—2,5 г/см³. После 500 кбар кварцевое стекло имело обычную плотность. Вычисление остаточных температур показало, что кварцевое стекло должно плавиться уже после 400 кбар (~1800°С).

В настоящее время существуют две точки зрения на природу плотного кварцевого стекла. Многие авторы (например, [12]) считают, что уплотнение стекла связано с изменением ближней координации, т. е. с образованием «коэситоподобных» или «стипверитоподобных» стекол по аналогии с обычным «кристобалитоподобным» стеклом. По мнению автора [6], уплотнение связано с неким переплетением обычных пространственных сеток двуокиси кремния или, другими словами, с заполнением пустот неупорядоченной решетки стекла при переходе соседних тетраэдров SiO₄ в положение очень тесного контакта за счет сжатия и сдвиговых деформаций. Гиббонс и Ааренс [13] считают, что при ударном сжатии реализуются оба этих механизма. Однако, если стекла с измененной координацией при адиабатической разгрузке нацело переходят в обычное состояние, то стекла, образовавшиеся по механизму Маккензи, могут сохраняться.

Этот подход позволил объяснить своеобразный ход зависимости средней плотности сохраненных образцов от амплитуды ударной волны (рис. 2, 1), а именно, наличие плато в интервале давлений 100—300 кбар. Согласно данным [14], вид этой зависимости несколько иной (рис. 2, 2), хотя и в этом случае порог уплотнения также совпадает с динамическим пределом текучести кварцевого стекла. Различия в результатах, полученных этими авторами, скорее всего объясняются неодинаковостью макропластических течений в разных схемах сохранения. Дерibas и др. [15] при исследовании ударно сжатого порошкообразного аморфного кварца в цилиндрических ампулах сохранения отметил образование необычных плотных темных кварцевых стекол. Так как среди различных фаз чистой двуокиси кремния (обычных и плотных), исследованных уже до 2 Мбар, окрашенных разновидностей до сих пор найдено не было, следует предположить, что увеличение плотности и окраска связаны с частичным переходом материала ампулы сохранения в стекло и необратимы.

Исследование воздействия ударных волн (УВ) на кварцевое стекло в настоящей работе проводилось по методике, описанной в [16]. Значения амплитуд первых УВ, входящих в кварцевое стекло из материала стальных ампул (Ст. 3) без учета их расщепления, и максимальное

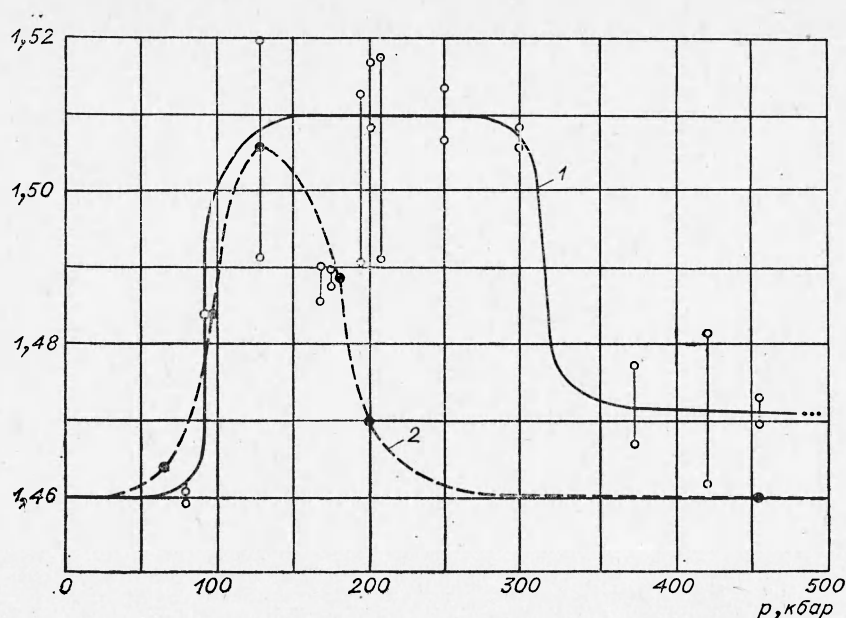


Рис. 2. Изменение показателя преломления сохраненных образцов кварцевого стекла в зависимости от амплитуды ударного сжатия.
1 — по Гиббонсу и Ааренсу [13]; 2 — по Аридту и др. [14].

давление в стали перед входом ударной волны в образец приведены в табл. 1.

Зависимость плотности сохранения образцов от амплитуды УВ приведена на рис. 3. Увеличение пикнометрической плотности начинается при 64 (140) кбар и достигает максимума ($\sim 2,5$ г/см³) при 102 (210) кбар¹. При дальнейшем увеличении давления плотность падает.

Принимая во внимание, что в статических экспериментах пороговое давление, после которого начинается уплотнение, при больших пластических деформациях может снижаться до 60 кбар, и сопоставляя с этим фактом полученные результаты, можно предположить, что при ударном сжатии уплотнение начинается сразу после дробления монолитного образца на микроблоки, которые вследствие образования при этом рас-

Таблица 1
Условия ударного нагружения кварцевого стекла в ампулах сохранения

Генератор ударной волны	Давление в стали при подходе к образцу, кбар	Давление в УВ, входящей в образец, кбар
Тротил/талльк 50/50, 1,33 г/см ³	90	40
Тротил, 1,3 г/см ³	140	64
Тротил, 1,59 г/см ³	210	100
Тротил, 1,64 г/см ³	290	130
Гексоген, 1,72 г/см ³	370	156
Ударник I (Al; 2,0 мм, 5,82 км/с)	617	226
Ударник II (Al; 4,0 мм, 3,8 км/с)	670	240

¹ В скобках давление в материале ампулы, без скобок давление первой волны, входящей в образец.

плавленных прослоек [16] начинают сжиматься объемно. Амплитуда первой ударной волны, входящей в образец, определяет степень дробления исходного монолита и относительное количество расплава в прослойках между образующимися микроблоками, т. е. долю кварцевого стекла, не испытывающего необратимого уплотнения. Степень же необратимого уплотнения самих микроблоков зависит, очевидно, от величины максимального давления в образце. Таким образом, средняя плотность сохраненных образцов кварцевого стекла должна зависеть не только от величины достигаемого давления, но и от истории нагружения. Уплотнение начинается после преодоления динамического предела прочности.

Данные о фазовом составе образцов после ударного сжатия представлены в табл. 2. Следует отметить, что между уплотненными стеклами, полученными при 100(210), 130(290) и 156(370), и 226(617) кбар, с одной стороны, и 240(670) кбар, с другой, есть существенное различие. Первые из них при нагревании переходят в обычное стекло, а последнее не изменяется. Этот факт свидетельствует об «истинности» уплотнения первых и о примесной природе последнего.

Наряду с образованием плотных стекол в сохраненных образцах отмечается появление кварца, причем максимальное его содержание (около 10%) приходится на образец, полученный при 100(210) кбар, т. е. на максимум уплотнения стекол. Этот факт находится в хорошем согласии с наблюдениями Маккензи [7] об облегченной кристаллизации плотных стекол и может быть объяснен образованием кварца за время действия остаточных температур. Интересно, что при отжиге плотных стекол, полученных нами, в течение 50 часов при 800°С наблюдалась кристаллизация кристобалита, а при температуре 1300°С — смеси кристобалита и кварца. Это заставляет предположить, что средние температуры после прохождения волн разгрузки достигали 1300°С.

Исследование ИК-спектров плотных стекол не позволило обнаружить новых полос поглощения, характерных для коэсита и стиповерита [17]. Это подтверждает точку зрения Гиббонса и Ааренса [13], полагающих, как уже упоминалось, что сохраниться после ударного сжатия могут только стекла, образовавшиеся по механизму Маккензи.

Таким образом, после достижения динамического порога прочности кварцевого стекла оно, как и кварц [16], разбивается на блоки, разделенные прослойками расплава. В расплавленной части протекают быстрые процессы уплотнения в связи с образованием «коэситоподобных» и «стиповеритоподобных» стекол, в зависимости от величины давления соответственно. При снятии давления эти стекла нацело отжигаются. Относительно холодные микроблоки исходного стекла испытывают уплотнение по другому механизму, когда давление и сдвиговые деформации резко сближают тетраэдры SiO_4 и уменьшают концентрацию пустот, характерную для обычного стекла. Такие плотные стекла могут сохраниться после ударного сжатия, по мере роста давления они полностью отжигаются под действием остаточных температур. При достаточно больших остаточных температурах кварцевое стекло плавится и загрязняется материалом ампул сохранения.

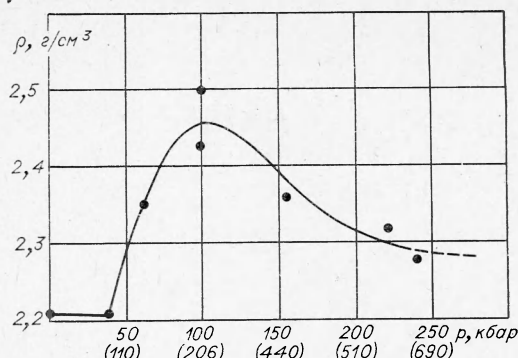


Рис. 3. Пикнометрическая плотность образцов кварцевого стекла после сжатия ударными волнами различной амплитуды.

Таблица 2

Фазовый состав образцов, сохраненных после ударного сжатия и отожженных при различных температурах по оптическим (0) и рентгеновским (X) данным

Давление, кбар	Фазовый состав после ударного сжатия		Пикнометрическая плотность, г см ³	Средняя плотность по оптическим данным, г см ³	Фазовый состав после отжига, 50 час		
	X (%)	0 (% ; показатель преломления)			800 °С		1300 °С
					X	0 (показ. преломл.)	X
Исходный образец							
40 (90)	C (100) C (100)	C (100; 1,458) C (100; 1,458)	2,21±0,01 2,207±0,002	2, 20 Не опр.	C Не опр.	C (1,459) C (1,459)	C (1,459) C (1,459—1,493)
64 (140)	Кв (1)	C (20; 1,510) C (60; 1,482) C (10; 1,471)	2,35±0,01	2, 28	Кр	C (1,459)	Кв+Кр сл. анизотроп. C (1,461) сл. анизотроп.
100 (210)	Кв (10)	C (88; 1,510—1,520) C (2; 1,460—1,510) Кв (10)	2,50±0,02	2, 50	Не опр.	Не опр.	Не опр.
100 (210)	Кв (10)	C (55; 1,510) C (40; 1,500) Кв (5)	2,43±0,02	2, 44	»	»	»
130 (290)	C (100)	C (60; 1,494—1,512) C (40; 1,482—1,494)	Не опр.	2, 36	Кр	C (1,459)	Кв+Кр C (1,482) сл. анизотроп.
156 (370)	Кв (2)	C (80; 1,482—1,493) C (20; 1,471—1,482) Кв (1—2)	2,36±0,01	2, 30	Кв	C (1,459) C (1,469<3%)	Не опр.
220 (617)	Кв (2)	C (5; ≤1,470) C (70; 1,473—1,480) C (20; 1,483—1,494) C (3; >1,493) Кв (2)	2,32±0,02	2, 29	Кр	C (1,459) C (1,469<3%)	Кв+Кр C (1,476—1,483) сл. анизотроп.
240 (670) 240 (670)	Кв (1) Кв (1)	C (100; 1,459—1,461) C (99; 1,463—1,476) Кв (1)	Не опр. 2,28±0,01	2, 23 2, 23	Не опр. Кв	Не опр. C (1,469)	Не опр. Кв+Кр »

Примечание. Кв — кварц, Кр — кристобалит; С — стекло. Показатель преломления определялся с точностью ±0,003.

* * *

1. Исследованы необратимые изменения кварцевого стекла после воздействия ударных волн различной интенсивности.

2. Подтверждено, что необратимое уплотнение стекла начинается после достижения порогового значения пикового давления (100 кбар), а степень уплотнения проходит через максимум (~ 210 кбар).

3. Следует отличать два вида уплотнения кварцевого стекла:

а) «истинное» (до ~ 617 кбар), исчезающее в результате отжига при 800°C ;

б) «кажущееся», вызванное загрязнением кварцевого стекла материалом ампул сохранения, и не исчезающее при отжиге.

4. Подтверждена повышенная склонность уплотненных стекол к кристаллизации при отжиге. В уплотненных стеклах, полученных ударным сжатием, обнаружена частичная кристаллизация кварца.

*Поступила в редакцию
12/X 1973*

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Bridgman, J. Simon. J. Appl. Phys., 1953, 24, 4, 405.
2. H. M. Cohen, R. Roy. J. Am. Cer. Soc., 1962, 45, 8, 898.
3. G. C. Kennedy et al. Am. J. Sci., 1962, 260, 501.
4. H. Graig. J. Geophys. Res., 1969, 74, 20, 4910.
5. E. B. Christiansen et al. J. Am. Cer. Soc., 1962, 45, 4, 172.
6. J. D. Mackenzie. J. Am. Cer. Soc., 1963, 46, 10, 461.
7. J. D. Mackenzie. J. Am. Cer. Soc., 1963, 46, 10, 470.
8. J. E. Neely, J. D. Mackenzie. J. Mat. Sci., 1968, 3, 603.
9. P. M. Bell, E. C. Chao. Carnegie Inst. Wash. Yr. Book, 1969, 68, 336 (цит. по [13]).
10. J. Viard. Compt. Rend., 1959, 249, 820 (цит. по [11]).
11. J. Wackerly. J. Appl. Phys., 1962, 33, 3, 922.
12. R. G. McQueen. J. Geophys. Res., 1963, 68, 8.
13. R. V. Gibbons, T. J. Ahrens. J. Geophys. Res., 1971, 76, 23.
14. I. Arndt, U. Hornemann, W. F. Müller. Phys and Chem. Glasses, 1971, 12, 1, 1.
15. А. А. Дерибас, Н. Л. Добрецов и др. Докл. АН СССР, 1966, 168, 3, 665.
16. А. В. Ананьин, О. Н. Бреусов. ФГВ, 1974, 10, 2.
17. E. R. Lippincott, A. V. Valkenburg et al. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1958, 61, 1, 61.

УДК 539.89+532.593

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЕ АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ВЫСОКИХ ДИНАМИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. В. Якушев, С. С. Набатов, О. Б. Якушева

(Москва)

Воздействие ударных волн на конденсированные органические вещества широко исследуется как для изучения химических превращений и инициирования детонации взрывчатых веществ, так и с целью получения новых, в частности высокомолекулярных, химических соединений [1—6]. В последнем случае обычно ограничиваются анализом образцов, сохраненных в специальных металлических ампулах после взрывного воздействия, что не позволяет судить о состоянии вещества непосредственно вблизи фронта ударной волны (ФУВ) в области высоких давлений и температур. Между тем, знание этого состояния необходимо как для правильной интерпретации результатов экспериментов по сохранению, так и для выяснения природы быстрых превращений, идущих в органических веществах за ФУВ [7—10].