

2. Измерения степени турбулентности в зоне горения факела показали ее значительное увеличение во всех случаях и качественно подтвердили результаты, полученные в других условиях.

Поступила в редакцию
19/V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кузнецов, Ю. В. Игнатенко. ФГВ, 1967, 3, 1.
2. Л. В. Васильев. Теневые методы. М., «Наука», 1968.
3. В. А. Емельянов, Г. П. Жаврид. Инж.-физ. ж., 1962, 4, 18.
4. А. М. Трохан, И. Л. Кузнецов и др. ФГВ, 1966, 2, 1.
5. В. Г. Левич, С. И. Кучанов. Докл. АН СССР, 1967, 174, 4.
6. И. Л. Кузнецов, Г. Р. Баранова и др. ФГВ, 1966, 2, 3.

УДК 532.593

О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ $T-Nb_2O_5$ И $H-Nb_2O_5$ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

Г. А. Ададулов, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин,
В. Н. Дробышев, С. В. Першин
(Москва)

Полиморфизм пятиокси ниобия при обычных условиях изучался многими исследователями. Помимо трех модификаций, существование которых было установлено Брауером [1] и которые, благодаря их образованию при низких, средних и высоких температурах, принято обозначать $T-Nb_2O_5$, $M-Nb_2O_5$ и $H-Nb_2O_5$ соответственно, в последние годы обнаружен ряд других модификаций, каждая из которых имеет структуру высокой сложности [2]. Наиболее изученная низкотемпературная орторомбическая модификация $T-Nb_2O_5$ существует при температурах ниже $900^\circ C$, в то время как высокотемпературная моноклинная $H-Nb_2O_5$ образуется при температурах выше $1100^\circ C$. В настоящей работе использовались низкотемпературная модификация с содержанием основного вещества не менее 99,6% и высокотемпературная модификация квалификации «для оптического стекловарения ОСЧ7-3». Пикнометрически измеренные в толуоле плотности были равны $5,144 \pm 0,003$ и $4,55 \pm 0,03$ г/см³ при $25^\circ C$ для $T-Nb_2O_5$ и $H-Nb_2O_5$ соответственно.

Ударное сжатие осуществлялось в основном по методике сохранения цилиндрических ампул, нагружаемых скользящей детонацией зарядов ВВ [3]. Степень заполнения ампул составляла 0,45 для $H-Nb_2O_5$ и около 0,55 для $T-Nb_2O_5$. Давление ударного сжатия в высокотемпературной пятиокси ниобия оценивалось по скорости проходящей головной волны, равной скорости детонации применяемого заряда [4]: 6,45 км/сек для заряда гексогена с плотностью 1,1 г/см³ (заряд I) и 8,0 км/сек для литого заряда ТГ 40/60 (заряд II). Не имея ударной адиабаты $H-Nb_2O_5$ с начальной плотностью заполнения ампул, равной 45% от теоретической плотности, мы использовали рассчитанную

по пластинчато-щелевой модели [5] ударную адиабату титана той же пористости. Ударная адиабата сплошного титана была взята из работы [6]. Предположение о правомочности замены одной ударной адиабаты на другую для оценки давления основывалось на равенстве с точностью до второго знака плотностей монокристаллического титана и $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. Кроме того, для проверки правильности этого предположения было проведено сравнение при давлениях выше 0,3 Мбар полученной ударной адиабаты $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ с начальной плотностью, равной 67,7% от теоретической (подробно об этом будет сказано ниже), с рассчитанной для той же начальной плотности ударной адиабаты титана.

Сравнение показало, что расхождение адиабат по давлению p , u -координатах (давление, массовая скорость) уменьшается с ростом давления от 10% при 0,5 Мбар до 2,5% при 2,0 Мбар. С учетом поправки на указанное расхождение оценки давления в $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ дают 0,45 Мбар для заряда I и 0,75 Мбар для заряда II. Соответствующие давления в отраженных ударных волнах, полученные пересечением проведенной из точки, соответствующей однократно сжатому веществу, ударной адиабаты монокристаллического титана с ударной адиабатой железа (материал ампулы), равны 1,25 и 1,8 Мбар. Более высокие параметры ударного сжатия вещества в конической ампуле сохранения были получены при использовании заряда II, когда внутри заряда непосредственно над ампулой помещалась инертная преграда («линза»), скорость распространения ударной волны по которой существенно меньше скорости детонации заряда. Материалом преграды, удовлетворяющим этому условию, могут служить, например, пенопласт, поролон, или таблетка из любого вещества с большой пористостью. Организация опыта схематически изображена на рис. 1. По этой схеме детонационная волна приходит в плоскость

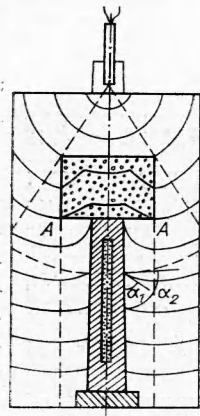


Рис. 1. Схема ударного сжатия цилиндрической ампулы сохранения зарядов ВВ с «линзой».

АА раньше ударной волны в инертной преграде. От окружности нижнего торца преграды в этом случае распространяется сходящаяся к оси симметрии детонационная волна, фронт которой имеет форму тора (внутренняя четверть сечения тора). Угол падения детонационной волны на поверхность ампулы в ее верхней части равен 0° , тогда как в обычной постановке опыта он превышает 90° . По мере распространения детонационной волны вдоль ампулы угол падения α_1 растет, но в любой точке остается меньше 90° , т. е. меньше, чем в обычной постановке α_2 . Это приводит к получению более высоких параметров сжатия по сравнению с опытами без применения преграды. Следует отметить, что в опытах с преградой на ампулу в целом действует сходящаяся детонационная волна, в то время как в опытах без преграды — расходящаяся. По-видимому, этот фактор играет не меньшую роль в росте параметров, чем отличие углов падения в сравниваемых случаях.

Основные результаты экспериментов по воздействию ударных волн указанных выше амплитуд на $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ сводятся к следующему. При воздействии зарядов I и II на низкотемпературную модификацию пятиоксида ниобия $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ наблюдался переход последней в высокотемпературную модификацию $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, причем превращение сопровождалось частичной, весьма незначительной, диссоциацией пятиоксида. Следует отметить, что при более интенсивном воздействии, например, при действии сходящейся детонационной волны, возникающей при применении заряда

литого ТГ 40/60 с внутренней преградой, диссоциация была более значительной, причем наряду с образованием известной в литературе дискретной фазы состава $\text{NbO}_{2,463}$ [7] были обнаружены также и более глубокие структурные изменения.

Степень превращения в высокотемпературную модификацию на основании сравнительной оценки интенсивности дифракционных линий, а также сопоставления пикнометрической плотности образцов до и после динамического нагружения составляла не менее 70%. При воздействии ударных волн той же амплитуды на высокотемпературную модификацию осуществляется обратный переход ее в низкотемпературную модификацию $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. Степень превращения в $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ по рентгеновским данным и результатам измерения плотности составляла в этом случае несколько более 50%. Нагружение $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ плоскими ударными волнами позволило приблизительно оценить интервал давлений, в котором осуществляются указанные фазовые переходы. Согласно этим данным, прямой переход $\text{T-Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H-Nb}_2\text{O}_5$ происходит в интервале давлений от 150 до 250 кбар, в то время как обратный переход $\text{H-Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{T-Nb}_2\text{O}_5$ осуществляется в диапазоне давлений 65—150 кбар.

Таким образом, при нагружении пятиокси ниобия ударными волнами достаточно высокой интенсивности наблюдаются взаимные фазовые переходы низкотемпературной и высокотемпературной модификаций, в то время как при обычных условиях переход $\text{T-Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H-Nb}_2\text{O}_5$ является монотропным и с заметной скоростью протекает при температурах выше 900°C . Что касается прямого перехода, то он в значительной степени (по крайней мере, в условиях сжатия по методике сохранения цилиндрических ампул) может быть обусловлен высокими остаточными температурами, возникающими после прохождения ударной волны и действующими на фоне большой дефектности вещества, создаваемой фронтом ударной волны.



Рис. 2. Фотография продольного сечения ампулы после сжатия $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ зарядом I.

Подтверждением термического характера перехода $T-Nb_2O_5$ в $H-Nb_2O_5$ может служить, в частности рис. 2. На фотографии отчетливо видны центры кристаллизации и направление роста кристаллической фазы. Процесс кристаллизации начинается у «холодных» стенок ампулы и по мере охлаждения расплавленной пятиокиси ниобия распространяется к центру ампулы. Этот факт свидетельствует в пользу того, что в данном случае $H-Nb_2O_5$ образуется не в результате твердофазного полиморфного превращения, а кристаллизуется непосредственно из расплава Nb_2O_5 ($T_{пл}$ пятиокиси ниобия равна $1500^\circ C$).

Механизм обратного перехода не столь очевиден. Одна из возможных схем перехода состоит в следующем. Переход $H-Nb_2O_5 \rightarrow T-Nb_2O_5$ происходит непосредственно в ударной волне (плотность $T-Nb_2O_5$ приблизительно на 11,5% выше плотности $H-Nb_2O_5$), причем неполное превращение объясняется влиянием повышенных остаточных температур, вызывающих частичный переход образовавшейся во фронте ударной волны низкотемпературной модификации в высокотемпературную

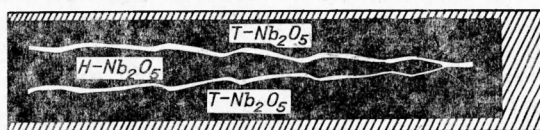


Рис. 3. Топография продольного сечения ампулы сохранения после ударного сжатия $H-Nb_2O_5$ зарядом I.

$H-Nb_2O_5$. С этой точки зрения удовлетворительное объяснение находят эксперименты по нагружению $H-Nb_2O_5$ ударными волнами, генерируемыми зарядом I, когда в результате сжатия наблюдалось образование трех четко разграниченных концентрических зон (рис. 3). Центральная зона состояла нацело из высокотемпературной модификации — здесь как раз и возможно возникновение наиболее высоких остаточных температур, периферийная — из $T-Nb_2O_5$ и промежуточная зона исходного белого цвета содержала также $T-Nb_2O_5$, однако хорошо закристаллизованную по сравнению с $T-Nb_2O_5$ из периферийной зоны, вероятно, вследствие отжига структурных дефектов при контакте с горячей центральной зоной. В пользу высказанного предположения свидетельствуют также и результаты последовательного нагружения высокотемпературной модификации ударными волнами, генерируемыми зарядами I и II. Так как ударная волна, генерируемая зарядом II проходила по уже уплотненному веществу. В этом случае исходная $H-Nb_2O_5$ практически нацело превращалась в низкотемпературную модификацию $T-Nb_2O_5$.

С целью проверки предположения о протекании обратного перехода $H-Nb_2O_5 \rightarrow T-Nb_2O_5$ непосредственно в ударной волне была снята ударная адиабата высокотемпературной модификации пятиокиси ниобия. Ударная адиабата $H-Nb_2O_5$ снималась методом отражения [8] на образцах с отношением диаметра к высоте $8 \div 10 : 1$, спрессованных до плотности $3,09 \text{ г/см}^3$, что составляет 67,7% от теоретической плотности. Нагружение образцов ударными волнами производилось через алюминиевые (АД-1) экраны с помощью контактного заряда ВВ либо ударом об экран плоской алюминиевой пластины, разогнанной продуктами взрыва. Каждая точка D , u и p , v -координатах (рис. 4) получена в серии из 3—6 опытов по измерению скорости ударной волны D . Средняя квадратичная ошибка в измерении D в контактных опы-

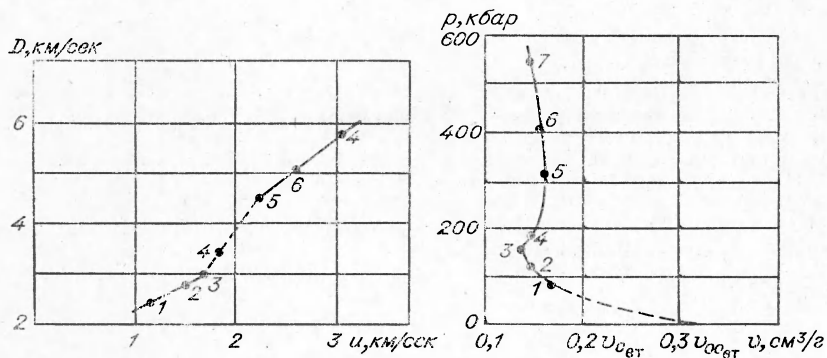


Рис. 4. Ударная адиабата пористой ($\rho_{00}=3,09 \text{ г/см}^3$) $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$.

тах (точки 1—4) не превышала 1%, в опытах с ударником (точки 5—7) — 3%.

Ход ударной адиабаты пористой $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ до давлений 200—250 кбар аналогичен аномальному ходу ударных адиабат пористых стекла, мрамора и окиси магния [9]. Ударная адиабата монолитной пятиокиси неизвестна, однако, как и у перечисленных веществ, она должна пересекать полученную адиабату, так как в противном случае необходимо допустить, что монолитная пятиокись обладает большей сжимаемостью — большей, например, чем мягкий алюминий. Аномальный ход ударной адиабаты пористой $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ не позволяет сделать окончательное заключение о протекании фазового перехода $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ в $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ во фронте ударной волны. Все же имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные, по нашему мнению, свидетельствуют в пользу предполагаемой схемы перехода. Общая схема фазовых превращений представлена на рис. 5.

Выводы

1. Изучено воздействие динамических давлений с амплитудой от 65 кбар до 1800 кбар на две модификации пятиокиси ниобия, $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. Показано, что в результате ударного сжатия этих модификаций наблюдаются их взаимные превращения.

2. Предложена схема фазовых переходов пятиокиси ниобия, протекающих при действии динамических давлений и остаточных температур в экспериментах по сохранению.

3. Найдено, что ударная адиабата пористой ($\rho_{00}=3,09 \text{ г/см}^3$) $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, как и ударные адиабаты пористых стекла, мрамора и окиси магния, обнаруживает аномальный ход, не имеющий пока однозначного толкования.

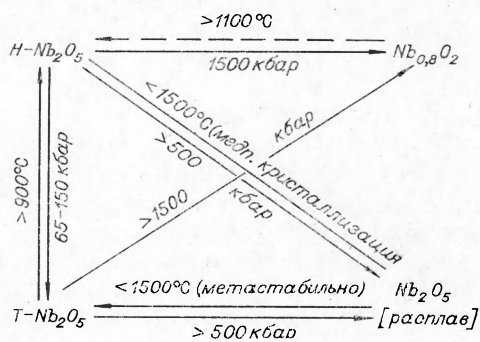


Рис. 5. Общая схема фазовых превращений, претерпеваемых пятиокисью ниобия, при ударном сжатии ее по методике сохранения с учетом данных по термическому равновесию.

Поступила в редакцию
28/IV 1971

