

## АНОМАЛЬНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ РЬО

С. М. Гаврилкин, Л. И. Копанева, С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений ВНИИФТРИ, 141570 Менделеево, batsanov@gol.ru

Установлено превращение ромбической модификации окиси свинца в тетрагональную форму с понижением плотности при ударном сжатии в интервале давлений  $9,5 \div 35$  ГПа. Показано, что аномальное фазовое превращение происходит только в пористом материале и выход этой фазы увеличивается при понижении температуры, т. е. является результатом механического действия ударной волны. Обсуждены особенности ударно-волнового превращения окиси свинца по сравнению с аналогичным эффектом при растирании и статическом сжатии со сдвигом.

Ключевые слова: ударное сжатие, фазовый переход, окись свинца.

В работе [1] показано, что  $\text{SmF}_3$  и  $\text{HoF}_3$  при ударном сжатии в цилиндрических ампулах сохранения переходят из гексагональной структуры типа  $\text{LaF}_3$  в ромбическую типа  $\text{YF}_3$  с понижением плотности ( $6,93 \rightarrow 6,64$  и  $7,83 \rightarrow 7,64$  г/см<sup>3</sup> соответственно). Позднее при ударном воздействии на моноклинную модификацию  $\text{Tm}_2\text{S}_3$  получена новая фаза с плотностью меньшей, чем исходная:  $6,27 \rightarrow 6,06$  г/см<sup>3</sup> [2], а при динамическом нагружении А-формы  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  наблюдался фазовый переход в С-фазу также с понижением плотности:  $7,42 \rightarrow 6,29$  г/см<sup>3</sup> [3]. Наконец, в работе [4] осуществлено превращение моноклинной формы  $\text{ZrO}_2$  в тетрагональную модификацию с понижением плотности.

Эти превращения являются результатом действия динамического давления, а не остаточного тепла, так как фториды самария и гольмия испытывают при нагревании фазовые переходы ( $\text{YF}_3 \rightarrow \text{LaF}_3$ ) с уплотнением при температурах  $T = 555$  и  $1070$  °С соответственно, окись неодима — переход с уплотнением (С→А) при  $T = 800$  °С, а окись циркония — при  $T \approx 1000$  °С. Таким образом, остаточное тепло при ударном сжатии в ампуле сохранения должно было повыситься, а не понизиться плотность обжатого образца.

Для объяснения наблюдаемых эффектов был предложен следующий механизм: действие ударных волн приводит к аморфизации кристаллов (с минимальной возможной плотностью материала), а остаточное тепло в ампуле сохранения — к их кристаллизации с образованием сначала наименее плотной полиморфной модификации, а затем и более плотной. Для проверки этого предположения окись неодима

была подвергнута 20-часовому размолу в шаровой мельнице, в результате чего материал стал рентгеноаморфным, а его двухчасовое нагревание до  $T = 400$  °С привело к образованию С-формы [5].

Представляет интерес выяснить, является ли необычное термическое фазовое превращение твердого тела (полиморфизм с уплотнением при нагревании) необходимым и достаточным условием для аномальных фазовых переходов при ударном сжатии, и с этих позиций изучить механизм таких превращений. В качестве объектов исследования выбраны  $\text{MnS}$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{TiO}_2$ , которые претерпевают полиморфные превращения с уплотнением при  $T \approx 200, 500, 600$  °С соответственно, причем плотность оксидов повышается на несколько процентов при неизменном ближайшем окружении атомов, а структура  $\text{MnS}$  изменяется коренным образом ( $\text{ZnS} \rightarrow \text{NaCl}$ ) с повышением координационного числа и увеличением плотности на 19 %.

Динамические эксперименты выполнялись в стальных цилиндрических ампулах сохранения длиной  $50 \div 70$ , внешним диаметром  $10 \div 12$  и внутренним диаметром  $5 \div 6$  мм с использованием штатных взрывчатых веществ. Диаметр заряда превышал диаметр ампулы в 4–6 раз, плотность заполнения ампулы веществом варьировалась от 60 до 80 %. Иницирование проводилось с использованием генератора плоской волны. Также был проведен один эксперимент с плоской ампулой длиной 110, шириной 30, высотой 10 и толщиной стенки 2,5 мм. Нагружение осуществлялось детонационной волной, распространяющейся вдоль ампулы, под острым углом к ее стенке, по слою аммонита 6ЖВ

толщиной 25 мм. Плотность заполнения ампулы 67 %.

В случае MnS и TiO<sub>2</sub> в результате ударного сжатия не обнаружено фазовых переходов с понижением плотности: в обоих веществах менее плотные фазы под действием высоких динамических давлений превращаются в более плотные формы, а обратные переходы не наблюдаются ни при каком изменении условий нагружения.

Ударное сжатие порошка желтой окиси свинца (ромбическая модификация, массивот, плотность 9,72 г/см<sup>3</sup>) в тех же цилиндрических ампулах с помощью заряда аммонита показало четкое превращение в красную форму (тетрагональная фаза, литарж, плотность 9,42 г/см<sup>3</sup>), выход которой растет по мере увеличения пористости. Установлена обратная зависимость выхода «рыхлой фазы» от динамического давления. Так, после ударного сжатия порошка с плотностью заполнения 70 % при использовании заряда литого тротила образования красной модификации не наблюдается, причем в аксиальной части ампулы ромбическая модификация представляет собой поликристаллический материал, а у стенок ампулы — обычный порошок. При использовании гексогена в той же постановке опыта желтая модификация превращается в красную форму у стенок ампулы, далее следует цилиндрический слой с желтым порошком и в аксиальной части — перекристаллизованная масса ромбической фазы. Использование заряда аммонита приводит к увеличению слоя красной фазы у стенок ампулы, сужению слоя неизменного желтого порошка и сохранению кристаллов в аксиальной части ампулы. Повторное нагружение желтой модификации с использованием аммонита в двух последовательных подрывах (без вскрытия ампулы) приводит к появлению в аксиальной части красной формы в виде отдельных очагов в желтом материале и коаксиального слоя материала зеленого цвета; при обжати по схеме «аммонит + ТГ (40 : 60)» по оси ампулы наблюдалась желтая окись, в остальной части — красная тетрагональная модификация PbO. Экспериментальные результаты схематически изображены на рисунке.

Приведенные результаты можно объяснить влиянием высокой температуры в аксиальной части ампулы, где происходит регулярное или нерегулярное столкновение ударных волн, поскольку при  $T > 500$  °С красная мо-

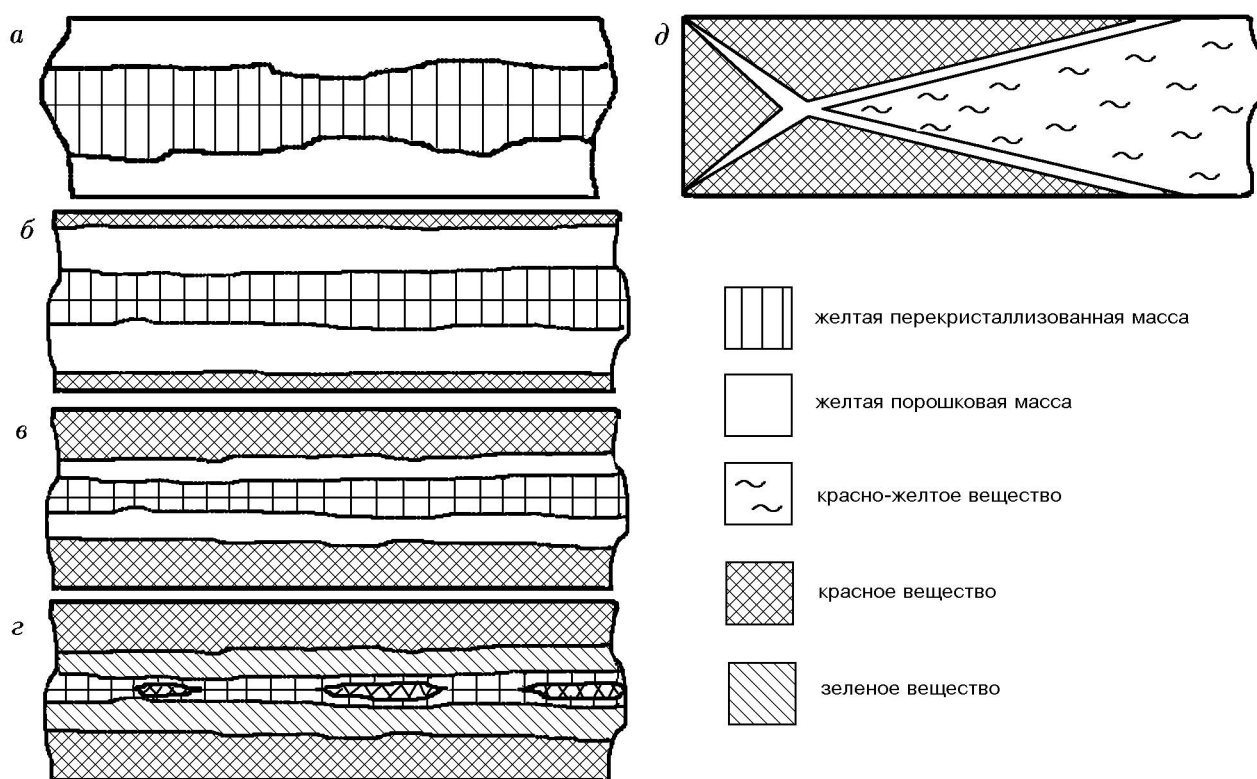
дификация переходит в желтую форму. Чтобы решить вопрос о влиянии температуры на аномальное превращение окиси свинца, были проведены опыты по ударному сжатию образца, охлажденного жидким азотом, и порошка с добавлением 5 % воды. В обоих случаях выход красной формы увеличивался за счет уменьшения диаметра коаксиального желтого шнура.

При нагружении в плоской ампуле желтая модификация практически полностью переходит в красную форму, за исключением небольшой части, соответствующей наибольшему пластическому течению (и, следовательно, разогреву) материала. В отличие от цилиндрической схемы нагружения, где красная фаза вблизи стенок ампулы не содержит желтой модификации, в случае нагружения в плоской ампуле тетрагональная фаза по данным рентгеновского анализа частично содержит ромбическую форму.

Таким образом, динамическое нагружение ведет к аномальному фазовому переходу, а частичное сохранение ромбической модификации при интенсивном ударном воздействии является результатом отжига красной модификации при высокой температуре.

Реальную структуру исходных и конечных продуктов ударного сжатия изучали по ширине линий на рентгенограммах, полученных на отфильтрованном медном излучении на приборе ДРОН УМ-1, а именно линий 020 (2,376 Å) ромбической модификации и 002 (2,515 Å) тетрагональной фазы. Исходный порошок желтой окиси (в состоянии поставки) на полувысоте линии имел ширину 38 мм, после 1-часового отжига при  $T = 600$  °С — 30 мм, после 15-часового отжига — 28 мм, а после ударного сжатия образец этой же модификации из аксиальной части ампулы имел ширину 35 мм, тогда как ширина красной модификации в той же части ампулы (см. рисунок) равнялась 70 мм, а на периферии — только 35 мм. Это может быть следствием того, что желтый материал в аксиальной части возникал под действием высокой температуры в недрах красной модификации, структура которой из-за зарождения зерен новой фазы деформирована, тогда как на периферической части ампулы фазовый переход завершился полностью, без каких-либо последующих деформаций.

Оценим давление при ударном сжатии желтой модификации PbO. По данным Хаусерманна [6] ее модуль объемной упругости



Содержимое цилиндрических ампул сохранения после нагружения ВВ:

*a* — нагружение литым ТНТ, начальная пористость порошка РbO 30 %; *б* — нагружение насыпным гексогеном, начальная пористость порошка РbO 30 %; *в* — нагружение аммонитом, начальная пористость порошка РbO 30 %; *г* — нагружение аммонитом дважды, начальная пористость порошка РbO 30 %; *д* — нагружение аммонитом, начальная пористость порошка РbO 60 %

$B_0 = 31$  ГПа, а первая производная по давлению  $B'_0 = 6,9$ . Эти характеристики позволяют восстановить ударную адиабату по известным соотношениям:  $a = (B_0/\rho)^{1/2}$  и  $b = (1/4)(B'_0 + 1)$ , где  $\rho$  — исходная плотность. Отсюда  $D = 1,785 + 1,975U$ . При скорости детонации аммонита  $D_0 = 4,2$  км/с, плотности  $1,0$  г/см<sup>3</sup> и показателе изоэнтропы 1,88 оценка по двумерной схеме дает давление  $p = 4,3$  ГПа в порошке с добавкой 5 % воды на границе с оболочкой и  $p = 35,0$  ГПа по оси ампулы (в предположении образования махового шнура). В случае ударного сжатия ампулы, заполненной на 40 % желтой модификацией, четко видна картина течения, соответствующая образованию головной ударной волны (см. рисунок). В данном случае  $p = 9$  ГПа.

По данным [7] при гидростатическом сжатии красная форма переходит в желтую при  $p > 3$  ГПа, после чего ромбическая модификация остается неизменной до значения  $p = 46$  ГПа. Вместе с тем при одноосном сжатии

образца на прессе в области  $p = 0,3 \div 2$  ГПа и при сжатии материала со сдвигом происходит обратный фазовый переход [8]. Такой же аномальный переход РbO наблюдается при растяжении или размоле в шаровой мельнице желтой модификации [9, 10]. Мы осуществили одноосное статическое сжатие образцов ромбической формы РbO при  $p = 0,1 \div 1$  ГПа и также получили переход желтой фазы в красную, причем выход новой фазы возрастал при увеличении числа нагружений, а не уровня давления. Специфической особенностью фазового превращения при одноосном сжатии или размоле является неполный переход плотной модификации в менее плотную, который можно трактовать как обратимый фазовый переход в отличие от действия динамического давления. Ширина рентгеновской линии 020 ромбической фазы РbO после одноосного статического нагружения в указанном диапазоне давлений при кратности нагружений от 1 до 30 в условиях описанного выше рентгеновского эксперимента

составила  $(44 \pm 3)$  мм, немного увеличиваясь по мере роста числа циклов.

На основании проведенных опытов и известных литературных данных можно сделать вывод, что аномальные фазовые переходы осуществляются при нагружении малоинтенсивными ударными волнами за счет деформации кристаллов. В дальнейшей работе предполагается выяснить механизм полиморфного превращения с уменьшением плотности при ударном нагружении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Бацанов С. С., Дулепов Е. В., Мороз Э. М. и др.** Действие взрыва на вещество. Ударное сжатие фторидов редкоземельных металлов // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 2. С. 266–269.
2. **Бацанов С. С., Ручкин Е. Д., Травкина Л. Н. и др.** Полиморфные превращения при ударном сжатии сульфидов редкоземельных металлов // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16, № 4. С. 698–700.
3. **Бацанов С. С., Дорогова Г. В., Копанева Л. И.** Воздействие взрыва на окись неодима // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16, № 3. С. 549–550.
4. **Mashimo T.** Shock compression studies on ceramic materials // Shock Waves in Materials Science / A. B. Sawaoka (Ed.). Tokyo: Springer-Verlag, 1993. P. 113–144.
5. **Дорогова Г. В., Копанева Л. И., Бацанов С. С.** Фазовое превращение  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  через аморфную стадию // Физика и химия обработки материалов. 1988. № 4. С. 140–141.
6. **Haussermann U.** Частное сообщение.
7. **Haussermann U., Berastegui P., Carlson, Haines J., Leger J.-M.** TlF and PbO under high pressure: unexected persistence of the stereochemically active electron pair // Angew. Chem. 2001. V. 40, N 24. P. 4624–4629.
8. **Okuri Y., Ogo Y.** Mechanochemical reactions at high pressures. IV. Transformation of lead monoxide // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55, N 11. P. 3641–3642.
9. **Clark G. L., Rowan R.** Polymorphic transition by grinding, distorsion, and catalytic activity in PbO // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63, N 5. P. 1302–1305.
10. **Lewis D., Northwood D. O., Reeve R. C.** Strain induced phase transformations in lead monoxide // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2, N 4. P. 156–164.

*Поступила в редакцию 4/XI 2002 г.*