

## ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВА НА ВЕЩЕСТВО.

### ДИНАМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ НИТРАТА КАЛИЯ

С. С. Бацанов, А. А. Дерibas, Е. В. Дулепов,  
М. Г. Ермаков, В. М. Кудинов

(Новосибирск)

Целью настоящей работы является сравнение различных схем ударного сжатия порошка на примере поликристаллического нитрата калия.

1. Методика первого варианта взрывного сжатия описана в [1]. Динамическое сжатие  $\text{KNO}_3$  (квалификации х. ч.) по этому методу проводилось с помощью взрывов 70—150 г насыпного гексогена, причем в стандартную ампулу (внутренний диаметр 5, а высота 40 мм) помещалось 0,7—1,2 г исследуемого вещества. После подрыва в ампуле образовались две отличающиеся по цвету фазы: в верхней части ампулы белая, а в нижней части и по оси — красная. Количество красной фазы незначительно и ее исследование пока затруднено.

Химический анализ белой фазы — определение калия с помощью тетрафенилбората натрия — показал, что в результате ударного сжатия нитрата калия его состав не изменился. Такие физико-химические характеристики, как плотность, показатель преломления, термо- и рентгенограммы также не дали заметных отличий от исходного вещества. Однако при съемке ИК-спектра поглощения таблетки, полученной запрессовкой 3 мг нитрата в 800 мг бромистого калия, было обнаружено появление нового максимума с частотой 832  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1).

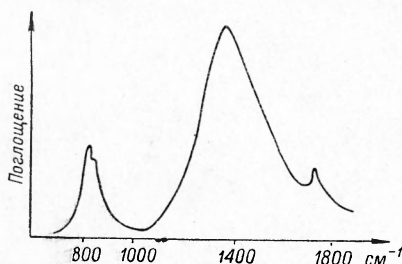


Рис. 1. ИК-спектр динамически обжатого  $\text{KNO}_3$ .

Для расшифровки этого максимума была проведена съемка ИК-спектра предварительно прогретого образца  $\text{KNO}_3$ , в результате которой также было зафиксировано появление пика при той же частоте, причем по мере остывания образца интенсивность этого максимума уменьшалась, а через сутки полоса исчезала совершенно. Учитывая, что в фазовой диаграмме  $\text{KNO}_3$ , изученной Бриджменом [2], при обычном давлении происходит переход  $\text{KNO}_3$  (II) в  $\text{KNO}_3$  (I) при температуре 127°С, можно заключить, что появление нового максимума в ИК-спектре поглощения является характеристикой модификации  $\text{KNO}_3$  (I). Учитывая также, что после взрыва давление спадает в течение нескольких микросекунд, а высокая температура сохраняется еще в течение нескольких минут, можно предположить, что если в результате ударного сжатия

и происходит фазовое превращение, то новая фаза успевает отжечься за время опыта.

2. Были проведены опыты по динамическому сжатию  $\text{KNO}_3$  в ампулах другой конструкции (рис. 2), которая также сделана из стали 3 и имела такой же внутренний объем, но она привинчивалась утолщенной конической частью к массивной стальной плите. В результате после взрыва тепло ампулы быстро передавалось массивной подложке, и ампула гораздо быстрее достигала комнатной температуры.

Белая фаза, содержащаяся в такой ампуле, имела удельный вес  $2,098 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$ , тогда как исходное вещество имело плотность  $2,106 \text{ г/см}^3$ . При флотации обжатого материала было замечено, что при определенном значении плотности жидкости часть вещества (около 30%) резко всплыла вверх. Значение плотности всплывшей фазы оказалось равным  $2,096 \text{ г/см}^3$ .

Обжатый материал обладает также пониженным значением диэлектрической проницаемости: у исходного вещества  $\epsilon=4,5$ , после взрыва  $\epsilon=4,2$ ; точность измерений  $\pm 0,1$ . Определение показателей преломления иммерсионным методом показало, что в обжатом материале имеются кристаллы низшей категории симметрии:  $n_g=1,513$ ,  $n_m=1,485$  и  $n_p=1,333$ ; тогда как у исходного вещества  $n_g=n_m=1,504$  и  $n_p=1,333$ . Расщепление одного показателя преломления  $n_m$  в исходном  $\text{KNO}_3$  на  $n_g$  и  $n_m$  в новой модификации указывает на то, что в результате ударного сжатия ионы  $\text{NO}_3^-$  вышли из параллельных плоскостей, повернувшись, по-видимому, на небольшой угол.

Съемка ИК-спектра поглощения обжатого нитрата калия обнаружила резкое увеличение интенсивности полосы валентного колебания  $\text{NO}_3^-$  (при  $1380 \text{ см}^{-1}$ ), которая постепенно уменьшается и в течение четырех суток при комнатной температуре возвращается к значению, соответствующему исходному веществу. Это обстоятельство указывает на возможность определения кинетики фазового перехода по ИК-спектрам.

Интересно, что в ИК-спектре поглощения обжатого в «холодной» ампуле нитрата калия практически отсутствует полоса при  $832 \text{ см}^{-1}$ , т. е. данный образец нельзя считать известной модификацией  $\text{KNO}_3(\text{I})$  в соответствии с предложенным выше критерием.

Рентгенографическое исследование обжатого нитрата калия в камере РКД-57 на медном излучении привело к получению стандартной рентгенограммы  $\text{KNO}_3$  и двух новых слабых линий с межплоскостными расстояниями 3,36 и 3,18 Å. Кроме того, наблюдается некоторое изменение интенсивности линий исходного вещества, как об этом можно судить по дифрактограммам обжатого материала. Однако получить более полные дифракционные данные о новой модификации нитрата калия не удалось.

3. Третий вариант ударного сжатия заключается в использовании плоской ампулы (рис. 3). Плоский случай обжатия значительно проще для изучения параметров сжатия, чем цилиндрический, и кроме того, плоская ударная волна позволяет создать примерно одинаковые условия сжатия во всем объеме.

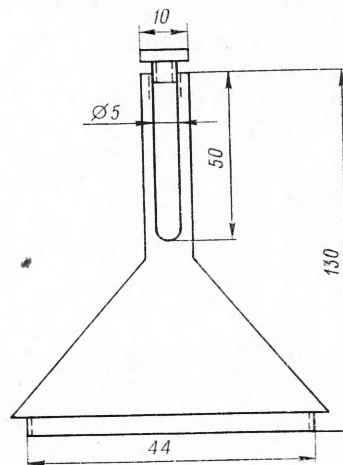


Рис. 2. «Холодная» ампула.

Использование фигурного составного заряда позволило создать приблизительно плоский фронт соударения метаемой пластины с исследуемым веществом. Края пластины отставали в процессе метания, подходили к диску под некоторым углом и приваривались в режиме сварки взрывом, детально изученном в Институте гидродинамики СО АН СССР.

Процесс сжатия в общих чертах состоит в следующем. Сжатие происходит в ударной волне, порождаемой в порошке соударяющейся пластинкой. Эта волна проходит по порошку, затем отражается от дна лунки, выходит на свободную поверхность пластины и вызывает раз-

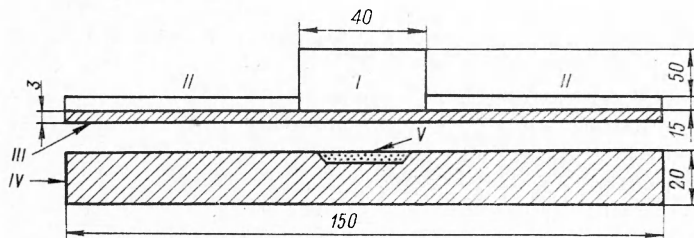


Рис. 3. Устройство для плоского сжатия.

I — заряд гексогена; II — заряд аммонита; III — метаемая пластина; IV — диск; V — исследуемое вещество.

грузку. Действие разгрузки приводит к выпучиванию метаемой пластинки над лункой; в случае тонких пластин (толщиной  $\sim 1$  мм) иногда наблюдался их отрыв от диска и разбрасывание вещества. Именно этот эффект в данной схеме опыта ограничивает максимальные величины сжатия, при которых еще можно сохранить и исследовать сжимаемое вещество. При толщине метаемой пластины 2—3 мм можно использовать заряды насыпного гексогена (плотность  $1 \text{ г/см}^3$ , скорость детонации  $6,6 \text{ км/сек}$ ) высотой до 70 мм.

Для расчета скорости пластины использовалась схема одномерного метания тел продуктами взрыва [3]. Рассчитанные величины скорости сравнивались с экспериментальными данными, полученными с помощью импульсной рентгеновской съемки данного процесса.

Все опыты проводились при скорости соударения  $1,5\text{—}2 \text{ км/сек}$ . Для определения величины полученных давлений необходимо знать ударную адиабату сжимаемого вещества. К сожалению, в настоящий момент данных об ударной адиабате порошкообразного нитрата калия нет, и поэтому строгий расчет невозможен. Однако можно воспользоваться данными по ударному сжатию песка, опубликованными в работе [4], и на их основе рассчитать, что давление для скоростей метания пластины  $1,5\text{—}2 \text{ км/сек}$  в данной схеме ударного сжатия варьирует в пределах  $90\text{—}130 \text{ к/бар}$ .

Порошкообразный нитрат калия, подвергнутый такому давлению в плоской ампуле, после вскрытия последней имел красно-бурую (стальная ампула) или серо-коричневую (медная ампула) окраску. Поскольку такая окраска не характерна для солей калия, был предпринят спектральный анализ на содержание железа и меди, который показал наличие в обжатом материале  $0,7\text{—}1,0\%$  металла ампулы.

Анализ на калий обжатого  $\text{KNO}_3$ , выполненный методом пламенной фотометрии, показал, что химический состав этого вещества тоже изменился только в пределах  $0,5\text{—}1,0\%$ , т. е. химического разложения практически не произошло.

Обжатый  $\text{KNO}_3$  при растворении дает щелочную реакцию, причем щелочность со временем спонтанно уменьшается. Учитывая опыты Ю. Н. Рябина (5) по ударному сжатию  $\text{NaCl}$ , можно предположить, что щелочность вызвана металлическим калием. Подтверждением может служить резкое увеличение диэлектрической проницаемости и показателя преломления у обжатого материала. Так, усредненный показатель преломления, измеренный спектроскопическим методом, у исходного  $\text{KNO}_3$  равен 1,45, у образца после взрыва — 1,98. Диэлектрическая проницаемость обжатого материала равняется 8,5, тогда как исходный  $\text{KNO}_3$  имел  $\epsilon=4,5$ . Поскольку у металлов  $n, \epsilon \rightarrow \infty$ , отмеченное повышение  $n, \epsilon$  после ударного сжатия свидетельствует о появлении свободного металла, причем данное завышение не может быть вызвано примесями железа и меди из стенок ампулы.

Были сняты ИК-спектры поглощения и обнаружено, что интенсивность полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию иона  $\text{NO}_3^-$ , резко возросла. Поскольку появление дефектов вызывает увеличение интенсивности полосы поглощения в ИК-спектре [6], спектроскопическое исследование обжатого материала может служить подтверждением предположения о появлении химических дефектов в результате ударного сжатия нитрата калия в плоской ампуле.

Кроме указанного увеличения интенсивности полосы валентного колебания нитрат-иона, появляется новый максимум при  $832 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на фазовое превращение.

Термографическое исследование обжатого  $\text{KNO}_3$  на пирометре с потенциометрической записью при скорости нагрева  $10^\circ$  в минуту обнаружило экзоэффект при  $55^\circ \text{ С}$ , что свидетельствует о фазовом превращении при этой температуре. Повторное нагревание того же образца привело к получению стандартной термограммы нитрата калия, т. е. к исчезновению нового максимума при  $55^\circ \text{ С}$ . Следовательно, новая фаза отжигается при этой температуре, превращаясь в обычную модификацию  $\text{KNO}_3$ .

Если нагревание приводит к исчезновению новой фазы, то естественно ожидать закономерного изменения физико-химических свойств обжатого материала по мере его отжига. Действительно, при прогревании обжатого материала при температурах  $55$  и  $90^\circ \text{ С}$  во всех случаях отмечалось изменение физических свойств в сторону их приближения к значениям исходного образца.

В таблице приведены результаты измерений плотностей ( $d_4^{25}$ ) диэлектрических проницаемостей ( $\epsilon$ ), интенсивностей полосы при

Изменение свойств обжатого  $\text{KNO}_3$

| № опыта | Время, дни | $\epsilon$ | $I, \%$ | $d_4^{25}$ | pH  |
|---------|------------|------------|---------|------------|-----|
| 1       | 0          | 8,5        | 76      | 1,98       | 9,2 |
| 2       | 2          | 5,5        | 68      | 1,98       | 9,0 |
| 3       | 12         | 5,2        | 52      | 2,10       | 8,3 |
| 4       | Переплав.  | 5,2        | 40      | 2,12       | 7,5 |
| 5       | 1          | 5,7        | 74      | 1,98       | 9,1 |

Примечание. Опыты 1—4 относятся к нитрату калия, обжатому в стальной ампуле, а 5 — к медной ампуле.

$1380 \text{ см}^{-1}$   $I$  и pH среды при растворении в ней обжатого материала, выдержанного в течение нескольких дней, а также для переплавленного образца.

Как видно из таблицы, разные свойства обладают разной чувствительностью к отжигу дефектов и новой фазе. Насколько изменение свойств вызвано исчезновением дефектов и насколько — фазовым превращением, в настоящее время сказать трудно — для однозначного решения вопроса требуются дополнительные исследования.

Однако уже сейчас можно с уверенностью сказать, что в схеме плоского сжатия благодаря быстрой смене сильного сжатия и разрежения (в результате разгрузки) создаются условия для образования дефектов наряду с обычными для динамических нагрузок фазовыми превращениями. Специфика этой схемы может найти полезные применения.

Поступила в редакцию  
14/VII 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 103.
2. P. Bridgman. Proc. Amer. Acad., 1916, 51, 581.
3. Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, В. И. Шехтер. Физика взрыва. М., Физматгиз, 1959.
4. В. А. Лагунов, В. А. Степанов. ПМТФ, 1963, 1.
5. Ю. Н. Рябинин. ЖТФ, 1956, 26.
6. С. С. Бацанов, Г. Н. Кустова, Е. Д. Ручкин, В. С. Григорьева. ЖСХ, 1965 6, 58.