

**К ВОПРОСУ О СОХРАНЕНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НИХ УДАРНЫХ ВОЛН**

*Г. А. Ададунов, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, А. И. Лазарев*  
(Москва)

Динамические методы в физике высоких давлений до недавнего времени были ограничены, в основном, получением кривых сжимаемости различных веществ и их полуэмпирических уравнений состояния. Результаты работ по этим вопросам достаточно полно отображены в обзоре [1].

Изучение полиморфных и химических превращений веществ, происходящих в условиях динамического сжатия, по кривым сжимаемости является косвенным методом исследования. Несомненный интерес представляет динамическое сжатие вещества с последующим сохранением для непосредственного исследования физико-химическими методами возможных изменений, происшедших с ним в процессе кратковременного ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  сек) воздействия высоких давлений и температур.

В 1956 г. Ю. Н. Рябининым был предложен метод сохранения вещества, сжимаемого ударной волной в цилиндрической металлической ампуле, с помощью которого была показана возможность осуществления необратимых изменений ряда химических соединений [2]. К настоящему времени применение этого метода привело к получению весьма интересных результатов [3—8].

В предлагаемой работе для сохранения веществ была использована идея, предложенная в работе [2]. В основном усилия были направлены на обеспечение сохранения веществ, подвергнутых более высоким давлениям, на увеличение времени воздействия динамической нагрузки на вещество и увеличение объема исследуемого вещества, а также на выяснение таких факторов, как загрязняемость и сохраняемость вещества в зависимости от характера исследуемых веществ и условий ударного сжатия. Методика сохранения исследуемых веществ была отработана, в основном, в 1960—1961 гг., когда авторы начали заниматься изучением остаточных эффектов при воздействии ударных волн на вещество.

Принципиальная схема опытов приведена на рисунке. При инициировании детонации заряда взрывчатого вещества (1) в металлической ампуле, состоящей из наружной (2) и внутренней (3) частей и заглушек (5), (6), исследуемое вещество (4) подвергается ударному сжатию. Металлическая подложка (7) необходима для сохранения ампулы при использовании зарядов из мощных ВВ. В наших опытах объем исследуемого вещества доходил до  $6 \text{ см}^3$ .

В качестве зарядов использовались различные ВВ. Время действия динамической нагрузки на исследуемое вещество, определяемое диаметром заряда, варьировалось от 5 до 20 мксек, для чего использовались

заряды диаметром 60—300 мм. В некоторых опытах для задержки продуктов взрыва и увеличения времени действия динамической нагрузки заряды помещались в утрамбованный сырой грунт. В отличие от работы [2] использовалась такая геометрия ампул и зарядов, что при снятии динамической нагрузки ни одна ампула не разрушалась «раздутием». После опытов они, как правило, уменьшались в диаметре и удлинялись.

При инициировании детонации по описываемой схеме столбик исследуемого вещества подвергается сжатию так, что давление увеличивается в направлении движения детонационной волны. Отчасти это удобно, поскольку в результате проведения одного опыта появляется вещество, подвергнутое сжатию при различных давлениях. Недостатком описанного метода является то, что пока не представляется возможным определить давления и температуры ударного сжатия. Очевидно, что эти параметры зависят от характера исследуемого вещества, его сжимаемости, степени пористости и т. д.

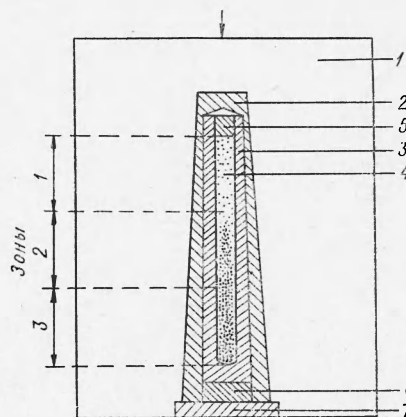
Упрощенно задача о сжатии вещества в ампуле решалась в работе [7].

До тех пор, пока не будет найдена возможность оценок давлений и температур при использовании описанного метода, для сравнительных характеристик можно использовать детонационные параметры. При серийной работе использовались ВВ двух типов: ВВ-1 — гексоген плотностью 1,1 г/см<sup>3</sup> и ВВ-2 — литой ТГ 40/60 плотностью 1,68 г/см<sup>3</sup>. Для зарядов ВВ-1 параметры в плоскости Жуге составляли  $D=6,60$  км/сек,  $u=1,65$  км/сек,  $p=120$  кбар, для ВВ-2 —  $D=7,90$  км/сек,  $u=2,08$  км/сек,  $p=276$  кбар, где  $D$  — скорость детонации,  $p$  — давление,  $u$  — скорость вещества во фронте детонационной волны. Заряды ВВ-1 имели вес 1,5 кг при диаметре 100 мм, а заряды ВВ-2 — 3,0 кг при диаметре 120 мм.

В некоторых случаях использовались заряды ВВ-3 из литого тринитротолуола весом 2,5 кг, диаметром 120 мм и параметрами  $D=6,90$  км/сек,  $p=180$  кбар и  $u=1,61$  км/сек.

Представляется возможным также сохранять различные вещества, подвергнутые сжатию плоской ударной волной (например, [9, 10]). В этом случае достаточно точно оцениваются начальные и конечные параметры ударного сжатия, но техническое воплощение этого метода сложно, особенно при создании высоких давлений, а время действия динамической нагрузки резко снижается. Для сохранения исследуемого вещества в экспериментах этого сорта необходимо плавно снять динамическую нагрузку. Для этой цели исследуемое вещество заключается в массивный блок, набранный из различных материалов. Для достижения высоких давлений ударного сжатия применялся удар тонких (1—2 мм) металлических пластин, разогнанных продуктами взрыва до скоростей 5—6 км/сек, что приводит к уменьшению времени воздействия высоких давлений и температур, за счет догоняющей разгрузки со стороны ударника. Уменьшение времени действия зачастую нежелательно.

Немаловажную роль играет остаточная температура, которая в описанных методах может достигать значительных величин. Наличие высокой остаточной температуры сразу же после снятия динамической



нагрузки в ряде случаев может приводить к частичному или полному превращению новой фазы в исходную или к чисто термическим превращениям.

Приводимые ниже результаты относятся к первому методу сохранения веществ, который, в основном, использовался авторами.

Для обеспечения химической чистоты экспериментов было необходимо выяснить степень загрязняемости содержимого ампул материалом стенок последней в зависимости от характера исследуемых веществ и условий динамического воздействия. С этой целью химико-аналитическим методом определялась загрязняемость железом хлористого натрия и окиси алюминия, помещаемых в ампулы из стали Ст. 65, которые сжимались детонацией зарядов ВВ-1, ВВ-2 и ВВ-3<sup>1</sup>. При этом хлористый натрий использовался в виде порошка или наплавлялся в вакууме во внутреннюю часть ампулы. После взрыва ампула вскрывалась на станке, содержимое ампулы отделялось от стенок, освобождалось при помощи электромагнита от железных опилок, которые могли попасть в него при вскрытии, и анализировалось на содержание железа по зонам: зона 1, прилегающая к внутренней заглушке (5) и находившаяся при детонации заряда в области минимальных давлений; зона 2 — в середине ампулы и зона 3, находившаяся в области максимальных давлений (см. рисунок). В результате серии опытов получены данные, которые приведены в таблице.

Загрязняемость вещества при ударном сжатии

Заряд	Исследуемое вещество	Содержание железа в исходном продукте, %	Содержание железа (%) в продукте, подвергнутом ударному сжатию, по зонам		
			1	2	3
ВВ-1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NaCl (наплав. в вакууме)	0,01 (ч.)	0,20 ± 0,05	0,10 ± 0,05	0,14 ± 0,05
		0,023 ± 0,005	1,85 ± 0,9	0,030 ± 0,01	0,026 ± 0,01
ВВ-3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NaCl (наплав. в вакууме)	0,01 (ч.)	0,11 ± 0,05	0,17 ± 0,05	0,20 ± 0,05
		0,023 ± 0,005	0,033 ± 0,01	0,024 ± 0,01	0,024 ± 0,01
ВВ-2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NaCl (порошок) NaCl (наплав. в вакууме)	0,01 (ч.)	4,10 ± 1,50	0,70 ± 0,1	0,27 ± 0,1
		0,001 (ч. д. а.)	0,22 ± 0,007	0,11 ± 0,04	0,19 ± 0,05
		0,023 ± 0,005	0,069 ± 0,01	0,024 ± 0,01	0,018 ± 0,01

Примечание. Начальная плотность окиси алюминия составляла 1,10 г/см<sup>3</sup>, порошкообразного хлористого натрия — 1,93 г/см<sup>3</sup>, наплавленного хлористого натрия — 2,16 г/см<sup>3</sup>.

Как видно из приведенных данных, если исходный образец представляет собой монолит (хлористый натрий, наплавленный в вакууме), то материал стенок ампулы практически не проникает в исследуемое вещество. Если же ампула заполняется порошком, особенно таким трудноуплотняемым, как окись алюминия, то загрязнение вещества железом достигает нескольких десятых процента. Тот факт, что в некоторых опытах в зоне 1 содержание железа резко повышено, объясняется конструкцией ампулы, точнее, ее реальным исполнением. Дело в том,

<sup>1</sup> Содержание железа в ударно-сжатых материалах определялось фотометрическим роданидным методом [11].

что цилиндрическое отверстие во внешней части ампулы 2 в месте соприкосновения с заглушкой внутренней ампулы 5 не плоское, а конусообразное (после обработки сверлом). В результате при детонации создаются условия для кумулятивного удара по внутренней заглушке и вспыскивания железа в исследуемое вещество. Загрязнению железом в этом случае способствует и резкое местное повышение температуры. При необходимости это явление можно устранить более тщательной обработкой внешней части ампулы и изменением конструкции заглушки внутренней части. Большую роль играет тщательность обработки внутренней поверхности внутренней части ампулы, во избежание микроотколов, глубоко проникающих в исследуемое вещество.

Если по каким-либо причинам невозможно использовать монолитный образец, можно применять предварительное ударное сжатие слабым зарядом ВВ, вызывающим незначительное загрязнение исследуемого вещества, но хорошо его спрессовывающим. Наряду с этим достигается и резкое снижение температур, развивающихся внутри ампулы при повторном ударном сжатии из-за снижения пористости образца. В дальнейшем, если ампула подвергалась действию детонации заряда ВВ один раз, будет применяться термин «однократное сжатие», если сохраненная ампула подвергалась такому же воздействию повторно — «двукратное сжатие».

Воздействие ударной волны на содержимое ампул, как правило, приводит к образованию более или менее монолитных цилиндров из вещества, обладающего характерной структурой: вдоль оси цилиндра (ампулы) проходит нитевидный «шнур» диаметром 0,1—0,5 мм, не заполненный веществом. К зоне 3 этот «шнур» иногда переходит в каверну диаметром 1—3 мм; в массе же образующегося цилиндра отмечается радиальная структура, подобная структуре, возникающей при радиальной кристаллизации расплавленного металла в пустотелой трубке при равномерном внешнем охлаждении.

При использовании зарядов ВВ-2 даже в ампулах с очень прочными соединениями (например,  $Al_2O_3$ ) иногда появляется конусообразная область (с основанием конуса, примыкающим ко дну ампулы в зоне 3), резко отличающаяся по внешнему виду от остальной массы исследуемого вещества (например, у  $Al_2O_3$  конус имеет черный цвет). Наличие каверн в конусе говорит за то, что он образуется при резкой динамической разгрузке ампулы. У термически прочных соединений граница между конусом и остальной частью исследуемого вещества очень резкая и не превышает 0,1—0,2 мм ( $Al_2O_3$ ,  $CaF_2$ ). У менее прочных соединений граница конуса более размыта. Конус распространяется иногда почти на весь объем ампулы (например, в случае  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Химические превращения исследованных веществ, если они имеют место, протекают, как правило, наиболее интенсивно в пределах конуса. (Следует отметить, что наиболее резкая динамическая разгрузка происходит как раз в тех местах ампулы, где предварительно развивались максимальные давления и температуры.)

В этом случае положение границы конуса и степень диффузности его поверхности определяются, по-видимому, кинетическими особенностями процесса превращения. А именно, граница конуса определяет некую внутреннюю часть ампулы, в которой время действия существующих там давлений и температур еще достаточно для превращения. В этой области давление и температура меньше, а необходимые для превращения времена становятся больше времени действия ударного сжатия. Четкость границы конуса, в соответствии с данным объяснением, характеризует степень зависимости времени превращения от па-

раметров ударного сжатия; чем сильнее эта зависимость, тем четче граница конуса.

Если при более высоких давлениях вещество способно претерпевать второе превращение, может образоваться второй конус, находящийся внутри первого, и т. д. Так, после воздействия ударной волны на ампулу с медным купоросом, внутри ампулы обнаружено, согласно данным рентгенофазного анализа, два конуса: один, содержащий окись меди, и второй, образованный из металлической меди. В работе [7] исследовано воздействие ударных волн на углекислую медь, где отмечается частичное разложение карбоната меди на окись меди и углекислый газ. Однако сделанное при этом заключение о том, что применение зарядов, больших, чем заряд гексогена весом 170 г, нецелесообразно, так как это «не приводит к существенному увеличению кинетической энергии ампулы», кажется преждевременным. Напротив, применение более мощных зарядов больших диаметров увеличивает как абсолютную величину давлений, так и время сжатия, что, как показано на примере медного купороса, может вызывать дальнейшие, более глубокие превращения.

Представляло интерес выяснить, в какой мере содержимое ампул влияет на их сохранение после ударного сжатия. С этой целью в ампулы загружались разнообразные вещества, в том числе и те, в случае разложения которых ожидалось выделение газообразных или легколетучих продуктов. Сжатие окислов, фторидов, хлоридов, йодидов и сульфатов одно-, двух-, трех-, четырех- и шестивалентных элементов не приводило к разрушению ампул. Особый интерес представляет то, что такие сравнительно легко разлагающиеся соединения, как медный купорос, дигидрат хлорида бария, парафин, оксинитрид фосфора, гидрат фторида никеля, и такие, сравнительно легко летучие при обычных условиях вещества, как элементарная сера или металлическая ртуть, также хорошо сохранялись. В то же время, в случае гидрата фторида никеля, в результате прошедшего в указанных условиях глубокого гидролиза выделялись значительные количества свободной воды и фтористого водорода; оксинитрид фосфора практически полностью разлагался на азот, фосфор и низшие окислы фосфора; а медный купорос частично разлагался до свободной меди. (Все данные приводятся для заряда ВВ-2, начальная плотность  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 2,14 г/см<sup>3</sup>,  $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 1,41 г/см<sup>3</sup>.) При использовании заряда ВВ-1 удается сохранить даже чистую воду. Последний результат дает надежду, что при дальнейшей отработке методики и, вероятно, изменении конструкции ампул, появится возможность проводить серийные исследования с такими объектами, как растворы в воде и других летучих растворителях.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана методика сохранения широкого круга соединений после воздействия на них ударных волн от мощных детонирующих зарядов весом до 3 кг при объеме исследуемого вещества до 6 см<sup>3</sup> и давлении во фронте детонации до ~ 300 кбар.

2. Изучена загрязняемость исследуемых веществ материалом стенок ампул, подвергающихся взрывному сжатию. Показано, что в случае применения монолитных исследуемых образцов загрязнение образцов весьма незначительно.

3. На примере ряда веществ отмечено, что превращения, если они имеют место, протекают наиболее интенсивно в конусообразной области,

