

ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВА НА ВЕЩЕСТВО.

**ТОПОГРАФИЯ УДАРНОГО СЖАТИЯ НИТРАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*С. С. Бацанов, С. С. Дербенева, А. А. Дерибас, Е. В. Дуленов,
И. В. Костырева, С. А. Кутолин, В. М. Нигматулина, И. Г. Юделевич*

При изучении нитратов натрия и калия, подвергнутых ударному сжатию в цилиндрических ампулах по схеме [1], было обнаружено, что физико-химические превращения наиболее сильно протекают в определенных местах ампул [2, 3]. Это вызвано, по-видимому, спецификой прохождения ударных волн [1] и требует специального исследования.

Для изучения топографии действия ударных волн на нитраты Na, K, Rb и Cs содержащее ампул делилось на 4 части по высоте и для каждой части проводился спектральный анализ на содержание железа, определялась величина щелочности этого образца, его диэлектрическая проницаемость и плотность, снимались термо- и спектрограммы (в УФ- и ИК-области).

Анализ на содержание щелочного металла методом пламенной спектрофотометрии во всех случаях показал, что в пределах 1—2% состав нитратов после динамического сжатия не изменяется.

1. Анализ на содержание железа в нитратах натрия и калия, подвергнутых ударному сжатию, проводился на кварцевом спектрографе ИСП-28 (щель — 0,015, промежуточная диафрагма — 0,2). В качестве источника возбуждения была выбрана дуга переменного тока (сила тока 10 а, время экспозиции 1 мин 30 сек).

Таблица 1
Содержание железа в обжатом материале

Состав	Номер части ампулы сверху вниз	Степень заполнения, %	
		67	87
NaNO ₃	1	0,23	0,05
	2	0,05	0,03
	3	0,27	0,05
	4	1,45	0,62
KNO ₃	1	0,22	0,03
	2	0,13	0,01
	3	0,15	0,01
	4	0,30	0,03

Спектроскопическим буфером служил угольный порошок, в состав которого был введен висмут (0,5% Bi₂O₃) в качестве внутреннего стандарта. Была приготовлена серия эталонов (NaNO₃+Fe₂O₃), которые смешивались с буфером в отношении 1 : 1. Аналогично поступали и с пробами. В работе использовались спектрально чистые угольные электроды, в кратеры которых помещалось по 20 мг пробы или эталона. Спектры эталонов и проб фотографировались по три раза, ошибка определения составляла ~7% относительных.

Всего было исследовано 26 ам-

пул с NaNO_3 , причем в 13 из них обжималось по 1,3 г NaNO_3 , а в остальных — по 1 г (табл. 1), 67 и 87% заполнения объема соответственно.

Из табл. 1 видно, что содержание железа уменьшается при увеличении степени заполнения ампулы, и увеличивается вверху и внизу ампулы. Повышенная концентрация железа вблизи дна и крышки ампул позволяет предположить, что загрязнение обжимаемого материала веществом ампулы происходит из пробок ампулы. Для проверки этого предположения были проделаны спектральные анализы NaNO_3 , обжатого в стальном цилиндре с медными пробками. В этом случае в нижней части образца была обнаружена медь, а в верхней — в основном железо. Таким образом, при действии ударных волн в первоначальный момент сжатия верхней части ампулы происходит попадание железа из стенок цилиндра в сжимаемый образец, а в нижнюю часть ампулы железо попадает, по-видимому, уже при разгрузке со дна пробки.

Как уже отмечалось [2], примеси железа в обжимаемом материале имеют буро-красный цвет. При растворении окрашенного в такой цвет образца нитрата в воде на фильтре остается красно-бурый осадок, химический и рентгенофазовый анализы которого указывают на наличие в нем окиси и элементарного железа. Интересно, что рентгенограмма элементарного железа соответствует γ -модификации последнего, тогда как ампула была сделана из α -железа. Переход $\alpha \rightarrow \gamma$, как известно, происходит при давлениях выше 130 кбар, если $T \approx 1600^\circ \text{K}$.

2. Из данных спектрального анализа видно, что содержание железа в обжатом образце колеблется в пределах 0,01—1%, причем его присутствие практически не должно отразиться на pH раствора. Однако все нитраты, будучи растворенными, после динамического сжатия в воде показывают щелочную реакцию. Величина щелочности была определена обычным титрованием и результаты, усредненные по четырем параллельным опытам, даны в табл. 2.

Таблица 2

Величина щелочности у нитратов, подвергнутых ударному сжатию

Вещество	Номер части ампулы сверху вниз	Степень заполнения ампул, %				
		стальная ампула			железная ампула с медной пробкой	медная ампула с железной пробкой
		48	67	87	67	67
NaNO_3	1	0,8	1,7	3,3	1,6	1,7
	2	0,9	1,7	3,3	1,6	1,7
	3	1,3	1,7	3,2	1,6	1,7
	4	1,6	1,7	3,3	1,7	1,7
KNO_3	1	0,2	0,8	0,1	0,7	0,7
	2	0,5	0,8	0,1	0,8	0,8
	3	0,7	0,8	0,1	0,8	0,7
	4	0,9	0,8	0,1	0,8	0,8
RbNO_3	1	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9
	2	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
	3	1,4	0,9	0,9	0,9	0,9
	4	1,6	0,9	0,9	0,9	0,9
CsNO_3	1	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1
	2	1,4	1,2	1,1	1,1	1,1
	3	1,8	1,2	1,1	1,1	1,1
	4	2,4	1,2	1,1	1,1	1,1

В этой таблице приведены данные по трем разным степеням заполнения ампул (в % от идеального заполнения) и для ампул, сделанных из железа и меди. Вес заряда (насыпной гексоген) равнялся 130 г.

Из табл. 2 видно, что топография проявлялась только при слабой набивке порошка в ампуле, причем величина щелочности увеличивается сверху вниз. Далее видно, что материал самой ампулы практически не влияет на величину щелочности, т. е. эффект вызван не примесями, а действием ударных волн. Этот вывод подтверждается еще и тем фактом, что по мере увеличения степени заполнения NaNO_3 загрязнение железом уменьшается, а щелочность растет. При переходе от Na к Cs не происходит монотонного изменения величины щелочности, так как в этом ряду свойства, существенные для механического сжатия, меняются тоже негомогенно.

Интересно, что после отжига щелочность у нитратов K, Rb и Cs остается без изменения, а у NaNO_3 исчезает. Была изучена кинетика исчезновения щелочности по мере отжига NaNO_3 , и соответствующие данные приведены в табл. 3. Вычисление константы скорости в процессе отжига производилось по формуле для мономолекулярной реакции.

Рассмотрим результаты физико-химического исследования обжатого материала в чистом виде.

Так, изучение плотности обжатых нитратов калия и рубидия не показало (в пределах ошибки опыта) различий в зависимости от топографии, степени заполнения и материалы ампулы, причем абсолютные значения плотностей KNO_3 и RbNO_3 после ударного сжатия тоже не изменились (табл. 4). В случае NaNO_3 и CsNO_3 удалось зафиксировать изменения в удельных весах веществ после динамического сжатия.

Таблица 3

Кинетика отжига обжатого нитрата натрия

№ п.п.	Время отжига, сек	Температура отжига, °C	Текущая щелочность, %	$K \cdot 10^{-4}$, сек ⁻¹	$\bar{K} \cdot 10^4$, сек ⁻¹	E_a , ккал/моль
1	3600	100	3,00	0,2692	0,2692	3,63
2	5400		2,75	0,2690		
3	7200		2,72	0,2692		
4	9000		2,59	0,2690		
5	10800		2,47	0,2692		
1	3600	120	2,58	0,6760	0,6760	3,63
2	5400		2,28	0,6760		
3	7200		2,02	0,6760		
4	9000		1,79	0,6761		
5	10800		1,59	0,6761		
1	3600	140	1,92	1,514	1,513	3,63
2	5400		1,46	1,512		
3	7200		1,11	1,513		
4	9000		0,84	1,514		
5	10800		0,64	1,514		
1	3600	160	0,97	3,388	3,388	3,63
2	5400		0,53	3,388		
3	7200		0,29	3,388		
4	9000		0,16	3,388		
5	10800		—	—		

Таблица 4

Влияние ударного сжатия на плотность нитратов

Вещество	Номер части ампулы сверху вниз	Степень заполнения ампул, %				
		стальная ампула			железная ампула с медной пробкой	медная ампула с железной пробкой
		48	67	87	67	67
NaNO_3 $d_{\text{исх}}=2,267 \text{ г/см}^3$	1	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
	2	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
	3	2,25	2,25	2,23	2,25	2,25
	4	2,25	2,25	2,19	2,25	2,25
CsNO_3 $d_{\text{исх}}=3,68 \text{ г/см}^3$	1	3,65	3,66	3,67	3,67	3,67
	2	3,64	3,66	3,66	3,66	3,67
	3	3,64	3,66	3,66	3,66	3,66
	4	3,64	3,66	3,66	3,66	3,66

Данные табл. 2 и 4 показывают, что появление щелочности у обжатого материала сопровождается более или менее существенным понижением плотности, причем величина изменения плотности коррелирует с количеством щелочи в том же образце. Само по себе уменьшение плотности кристаллического образца при сохранении его состава указывает на появление (или увеличение) дефектов.

С другой стороны, это уменьшение плотности NaNO_3 объясняет, почему в этом случае число дефектов увеличивается по мере увеличения степени заполнения ампулы — чем плотнее набита веществом ампула, тем большее напряжение испытывает расширяющийся образец при всестороннем сжатии, тем большую работу совершают ударные волны.

Термографическое исследование KNO_3 , RbNO_3 и CsNO_3 , проведенное на образцах, обжатых в ампулах с 87%-ным наполнением, не обнаружило новых эффектов сравнительно с исходными веществами, хотя во всех случаях наблюдалось уменьшение интенсивности известных эндо-эффектов.

У NaNO_3 был обнаружен новый эндо-эффект в температурном интервале 170—210°С, который исчезает после переплавления вещества. Поскольку этот эффект исчезает вместе с исчезновением щелочности и восстановлением прежнего значения плотности, можно считать, что он связан с процессом рекомбинации дефектов.

Микроскопическое изучение обжатого NaNO_3 показало, что вещество содержит изотропную фазу с $n=1,516 \pm 0,005$ наряду с неизменившейся анизотропной массой. После отжига изотропная фаза исчезает. Таким образом, эффект на термограмме связан и с исчезновением новой фазы, т. е. с фазовым переходом. Поскольку наличие дефектов облегчает и ускоряет фазовые переходы, одновременное присутствие новой фазы и дефектов нельзя считать случайным. Это отмечалось и в предыдущей работе [3].

3. Удобным методом исследования дефектов в кристаллах является УФ-спектроскопия, поэтому были изучены продукты ударного сжатия на спектрофотометре с приставкой для диффузного отражения в области 230—400 $\mu\text{м}$.

На рис. 1 приведен спектр отражения исходного NaNO_3 и типичный спектр отражения обжатого NaNO_3 , из которых видно, что изменения произошли в области 330—400 $\mu\text{м}$. Волнистая линия в этой области свидетельствует о наложении ряда узких полос, характерных для группы

NO_2 . Разность кривых отражения исходного и обжато́го образцов дает широкую полосу поглощения с максимумом $355 \text{ м}\mu$. Заметно также, что чем плотнее заполнена ампула, тем меньше проявляется эта полоса. Вдоль оси ампулы интенсивность полосы $355 \text{ м}\mu$ возрастает к верхней части (в среднем, вверху ампулы эта полоса вдвое сильнее, чем в нижней части).

Для проверки интерпретации полосы $355 \text{ м}\mu$ как обусловленной NO_2 -группой, был снят спектр NaNO_3 с добавкой NaNO_2 , который оказался похожим на спектр обжато́го нитрата при добавлении $0,3\%$

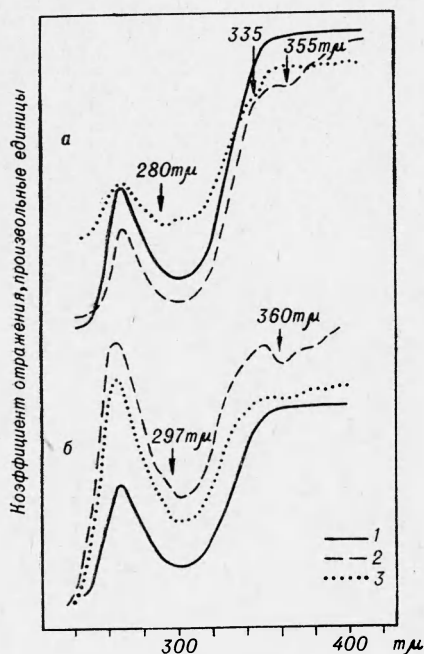


Рис. 1. Спектр диффузного отражения NaNO_3 (а) и KNO_3 (б).

1 — исходное вещество; 2 — вещество после взрыва в «горячей» ампуле; 3 — вещество после взрыва в «холодной» ампуле.

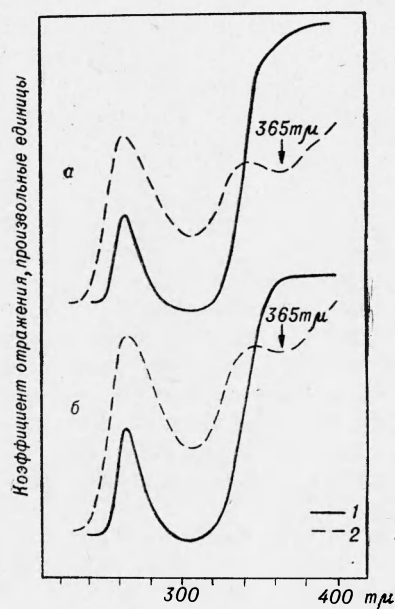


Рис. 2. Спектр диффузного отражения RbNO_3 (а) и CsNO_3 (б)

1 — исходное вещество; 2 — вещество после взрыва.

NaNO_2 . Поскольку при термическом разложении нитратов также получают нитриты, был прогрет исходный NaNO_3 до 400°C и снят его спектр; он оказался тождественным тому, который соответствует добавке небольшого количества NaNO_2 . Изучение обжато́х образцов с помощью реактива Грисса также показало присутствие небольшого количества нитрит-ионов.

Таким образом, можно предположить, что появление широкой полосы поглощения при $355 \text{ м}\mu$ вызвано не столько динамическим, сколько термическим эффектом.

Для исключения влияния температуры были изучены образцы NaNO_3 , обжато́го в «холодной» ампуле (см. [2]). При таком способе ударного сжатия полоса поглощения при $355 \text{ м}\mu$ оказалась малоинтенсивной и размытой. Однако одновременно появляются искажения в спектральной области $270\text{—}300$ и $335 \text{ м}\mu$. Интересно, что для NaNO_3 марки ч. д. а. эти искажения слабо проявляются, а для вещества марки ч. кривая спектра отражения меняется столь сильно, что после вычитания спектра исходного NaNO_3 получается несколько новых полос. Наи-

более воспроизводимой и отчетливой является полоса поглощения при 280 $m\mu$, следующей по интенсивности идет полоса при 335 $m\mu$.

Эти же полосы поглощения (280, 335 и 355 $m\mu$) появляются на фоне общего повышения поглощения у образцов NaNO_3 , подвергнутых интенсивному рентгеновскому облучению (10 000 рентген при комнатной температуре). Было обнаружено также, что как для облученного, так и обжатого NaNO_3 полосы при 280 и 335 $m\mu$ становятся неразличимы на фоне общего поглощения через несколько суток после их образования. Прогрев образцов при температуре 45° в течение двух часов также приводит к исчезновению этих полос. В отличие от полосы 355 $m\mu$ радиационная полоса при 280 $m\mu$ проявляется равномерно по оси ампулы или несколько усиливается в средней и нижней части ампулы.

Все новые полосы у NaNO_3 увеличивают свою интенсивность при ударном сжатии ампул с уменьшающейся степенью заполнения.

Исследование KNO_3 , обжатого в «горячей» и в «холодной» ампулах, показало наличие воспроизводимых полос при 297 и 360 $m\mu$ (см. рис. 1). При «горячем сжатии» полоса с максимумом 360 $m\mu$ выражена сильнее, причем интенсивность полосы снизу вверх ампулы увеличивается примерно вдвое. Полоса же 297 $m\mu$ вдоль оси ампулы выражена равномерно или (иногда) более резко в нижней части. Во всех случаях, чем плотнее набивка образцов в ампуле, тем слабее полосы поглощения.

Для нитратов рубидия и цезия (рис. 2) на форму спектра отражения обжатого вещества влияет не столько способ подрыва, сколько степень заполнения ампулы. Так, для плотной набивки линия спектра отражения в области 340—400 $m\mu$ становится слегка волнистой, а при слабой набивке возникает уже совершенно отчетливая полоса поглощения с максимумом 365 $m\mu$. Спустя две недели эта полоса становится на 25% слабее и при переплавлении сохраняется.

Из УФ-спектроскопического исследования вытекает, что в результате ударного сжатия в образцах нитратов щелочных металлов возникают эффекты двух типов — термические (355—365 $m\mu$) и радиационные (280—297 $m\mu$). Возникновение первых тривиально, если учесть высокую температуру в ударных волнах при данной схеме взрыва [4], появление радиационных эффектов при взрыве требует специального

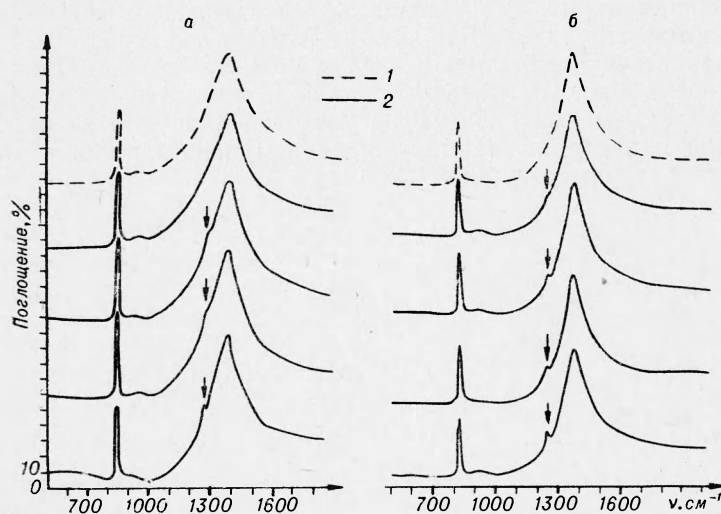


Рис. 3. ИК-спектры NaNO_3 (а) и KNO_3 (б).
1 — исходное вещество; 2 — вещество после взрыва.

обоснования. В настоящее время можно только сказать, что их появление, вероятно, обусловлено действием свободных электронов, возникающих в момент максимального сжатия [5].

4. Обжатые нитраты щелочных металлов были изучены также методом ИК-спектроскопии. Съемка производилась в области $600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$

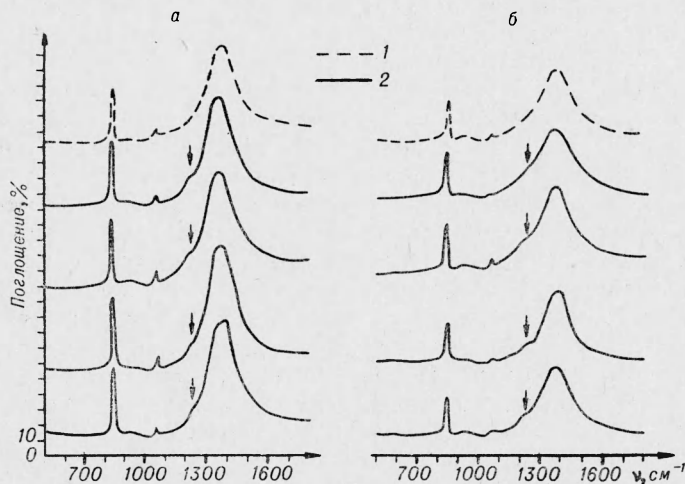


Рис. 4. ИК-спектры RbNO_3 (а) и CsNO_3 (б).

1 — исходное вещество; 2 — вещество после взрыва.

на спектрофотометре UR-10, образцы готовились прессованием $1,5\text{ мг}$ исследуемого вещества в 800 мг КВг.

Интенсивности полос поглощения у всех нитратов после взрыва несколько отличались от исходных образцов, причем ударное сжатие, как правило, приводило к увеличению интенсивности. Кроме того, на полосе поглощения ν_3 (N—O) с низкочастотной стороны появляется дополнительный пик (рис. 3, 4).

Максимум нового пика соответствует 1270 см^{-1} для NaNO_3 , 1250 см^{-1} для KNO_3 и 1230 см^{-1} для RbNO_3 и CsNO_3 . Интенсивности новых полос, как видно из приведенных спектрограмм, во всех случаях увеличиваются сверху вниз по оси ампулы и растут также по мере уменьшения степени заполнения ампул обжимаемым материалом. При переплавлении обжатых материалов пики не исчезают.

Интерпретация полученных результатов затруднительна, так как нет простой корреляции между появлением нового пика и величиной щелочности (например, у NaNO_3 с разной степенью заполнения), а также между данными ИК- и УФ-спектроскопии. Из УФ-спектров вытекает, что в обжатых образцах могут быть термические и радиационные эффекты. Однако нагревание исходного NaNO_3 и его переплавление (при котором образуется небольшое количество NaNO_2) не оказало ника-

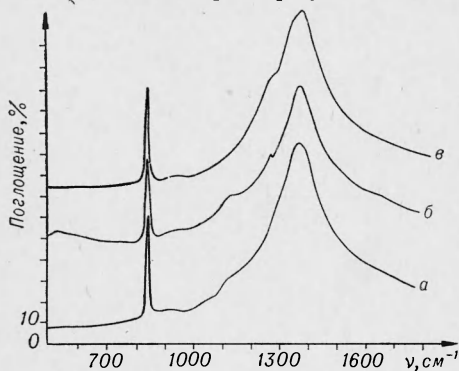


Рис. 5. ИК-спектры NaNO_3 :

а — рентгенизированного; б — после взрыва; в — с добавкой 10% NaNO_2 .

кого влияния на вид ИК-спектра поглощения. Специальное добавление NaNO_2 к NaNO_3 показало, что искажение формы полосы при 1270 см^{-1} начинается лишь при 10%-ной добавке (рис. 5). Однако получить острый пик при этой частоте не удалось и при больших добавках.

Таким образом, появление дополнительного пика на полосе валентного колебания ν_3 (N—O) свидетельствует, по-видимому, о появлении в составе обжатых нитратов группировки NO_2 . Однако сделать более подробные заключения о структуре и заряде этой группировки без проведения дополнительных исследований (например, методом ЭПР-спектров) не представляется возможным.

В серии опытов с большими зарядами ВВ (100—150 г) и малой степенью заполнения NaNO_3 ($\sim 1 \text{ г}$) было обнаружено, что на ИК-спектрах нижней части обжатых образцов появляются хорошо воспроизводимые плоские перегибы на полосе ν_3 (N—O) в районе $1100\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5). По аналогии с УФ-спектрами, было предположено, что здесь может проявиться радиационный эффект. Рентгенизация образца NaNO_3 такой же дозой облучения привела к появлению на спектре нитрата такого же плоского перегиба (см. рис. 5).

5. Данные диэлектрической проницаемости обжатых материалов могут оказаться полезными для понимания природы дефектов в этих веществах. В связи с этим была изучена топография распределения диэлектрической проницаемости в нитратах калия и натрия, подвергнутых динамическому сжатию (табл. 5). Каждый опыт повторялся не менее трех раз, каждое измерение делалось дважды; точность измерения ϵ иммерсионным методом равна $\pm 0,05$, результаты округлялись до 0,1.

Данные табл. 5 находятся в согласии с другими физико-химическими измерениями в топографическом смысле. В отношении отжига NaNO_3 соответствует термическому поведению щелочности, однако по влиянию степени заполнения на ϵ нет корреляции этой характеристики со щелочностью.

Таблица 5

Диэлектрические проницаемости обжатых нитратов

Вещество	Номер части ампулы сверху вниз	Рыхлая набивка		Плотная набивка	
		после взрыва	после переплавки	после взрыва	после переплавки
NaNO_3 (7,1)	1	7,7	7,3	7,0	7,0
	2	7,2	7,1	7,2	7,1
	3	7,3	7,1	7,2	7,1
	4	8,3	7,4	7,4	7,1
KNO_3 (4,5)	1	5,3	4,7	5,0	4,6
	2	5,2	4,7		
	3	5,7	5,0		
	4	6,2	5,6		

Было испытано также влияние добавок NaNO_2 и Fe_2O_3 на величину ϵ и обнаружено, что появление нитрита должно сказаться в занижении диэлектрической проницаемости обжатого образца, так как $\epsilon_{\text{NaNO}_2} = 55$, а добавление 1—2% Fe_2O_3 практически не сказывается на суммарной величине ϵ .

Таким образом, ни возможные продукты разложения, ни примеси железа не могут вызвать повышения диэлектрической проницаемости в наблюдаемых размерах. В соответствии с высказанной ранее [3] гипоте-

зой считаем, что повышение ϵ вызвано дефектами — электронейтральными атомами натрия, которые образуются в результате переноса заряда от NO_3^- иона к Na^+ . Эти электронейтральные атомы натрия могут обусловить и появление щелочности у растворов обжатых нитратов, так как нет других причин для появления щелочной среды (добавление даже 10% NaNO_2 к NaNO_3 не дает сколько-нибудь похожего эффекта щелочности).

ВЫВОДЫ

В результате действия взрыва на нитраты щелочных металлов, помещенных в цилиндрические ампулы:

1) происходит попадание 0,05—1,5% железа в обжимаемый материал, причем загрязнение тем больше, чем менее плотно заполнена веществом ампула; загрязнение увеличивается к низу цилиндра;

2) уменьшается плотность нитратов и увеличивается их диэлектрическая проницаемость. После переплавления эти свойства практически возвращаются к исходному состоянию;

3) обжимаемые вещества приобретают щелочную реакцию, причем при отжиге щелочность исчезает только у NaNO_3 ;

4) в УФ- и ИК-спектрах обжатых нитратов обнаруживаются термические и радиационные эффекты, причем последние тождественны тем, которые получаются при рентгеновском облучении нитратов.

Объяснение наблюдаемых фактов дано с помощью предположения о переносе заряда от NO_3^- иона к катиону щелочного металла, происходящего в момент наибольшего динамического сжатия вещества.

Поступила в редакцию
19/1 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 103.
2. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, Е. В. Дулепов и др. ФГВ, 1965, 4, 78.
3. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, С. А. Кутолин, И. В. Костырева. ФГВ, 1966, 100.
4. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, С. А. Кутолин. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 2, 52.
5. С. Б. Кормер, М. В. Синицын, Г. А. Кириллов, Л. Т. Попова. ЖЭТФ, 1965, 49, 135.