

ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВА НА ВЕЩЕСТВО

ДИНАМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ НИТРАТА НАТРИЯ

С. С. Бацанов,
А. А. Дерibas, С. А. Кутолин, И. В. Костырева
(Новосибирск)

В предыдущей работе [1], посвященной изучению химической прочности неорганических веществ в условиях ударного сжатия, было показано, что у солей натрия имеются признаки фазовых превращений. Целью настоящей работы является исследование свойств поликристаллического нитрата натрия, подвергнутого динамическому сжатию. Методика эксперимента была такой же, как и в первых работах этой серии [2, 3].

1. Динамическое сжатие NaNO_3 (квалификации ч. д. а.) проводилось с помощью взрывов 70—150 г гексогена, причем в стандартную ампулу ($\varnothing=5$ и $l=40$ мм) помещалось 1,40 г исследуемого вещества. После подрыва и вскрытия ампулы во всех случаях было обнаружено появление красно-бурой окраски внизу по оси ампулы. Спектральный анализ этой части образца показал наличие железа до 1%, следовательно красный цвет кристаллов может быть вызван примесями соединений железа.

2. Были проведены измерения оптической плотности образцов нитрата натрия, подвергнутых динамическому сжатию, на спектрофотометре СФ-4. Образцы прессовались в виде таблеток (4 мг исследуемого вещества на 200 мг КВг). На рис. 1 представлены типичные кривые оптической плотности для обжатого нитрата натрия. Красно-бурый цвет вещества из низа и середины ампулы соответствует пологому наклону

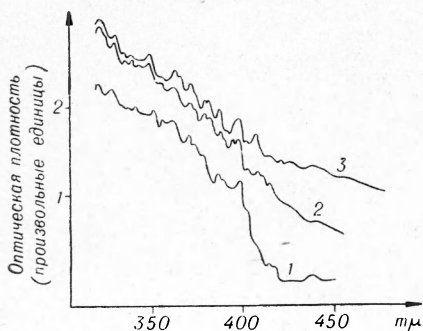


Рис. 1. Электронные спектры нитрата натрия после динамического сжатия в области 320—450 м μ .

Обжатый нитрат натрия: 1 — из верхней части ампулы; 2 — из середины ампулы; 3 — из нижней части ампулы.

кривой оптической плотности в области 400—600 м μ . Пиков, характерных для окиси железа, на этой кривой проявить не удалось. Для обжатого нитрата натрия из любой части ампулы характерна тонкая структура спектра оптической плотности в области 320—400 м μ в виде более двадцати пиков, хорошо воспроизводимых на всех спектрах. Наличие тонкой структуры может быть объяснено возникновением дефектов в нитрате натрия после динамического сжатия.

Прогрев обжатого нитрата натрия при 225° С в течение двух часов не изменяет вид спектра оптической плотности.

3. Проведенный химический анализ красно-бурой фазы на содержание натрия и азота позволил обнаружить удовлетворительную сходимость между определениями. Натрий определялся методом пламенной фотометрии, а азот двумя способами — весовым по Рейху и объемным по Кьельдалю с предварительным восстановлением нитрата до аммиака. Каждым методом было сделано по три независимых анализа.

Для NaNO_3	Na	N
Вычислено, %	27,06	16,48
Найдено, %	26,66	15,69 (по Рейху) 15,87 (по Кьельдалю)

Таким образом, отклонение результатов анализа от стехиометрии лежит в пределах 1—2% относительных, т. е. на уровне дефектов.

Физического исследования природы дефектов не проводилось, но есть основания предполагать, что дефекты в обжатом нитрате натрия образовались в результате переноса заряда от нитрат-иона к иону натрия (ср. работу [4]).

Растворение обжатого нитрата натрия в воде в присутствии фенолфталеина показало щелочную реакцию. Титрование этого раствора 0,1 н. раствором соляной кислоты показывает, что образец содержит от 2 до 5% весовых щелочи в зависимости от количества красной фазы.

Поскольку дефекты при нагревании могут рекомбинировать, для проверки высказанной гипотезы о механизме распада нитрата натрия было решено провести нагревание обжатого образца и титрование раствора фазы, отожженной при разных температурах.

В табл. 1 приведены результаты титрования растворов нитрата натрия, подвергнутого ударному сжатию и затем отожженного в течение 65 мин при разных температурах в весовых процентах. Эти факты подтверждают предположение о частичном выделении в обжатом образце металлического натрия.

Дополнительным аргументом в пользу принятого механизма распада нитрата натрия и предположения об отжиге дефектов служат данные по пикнометрическому определению плотностей исходного и обжатого NaNO_3 . Если исходный образец имел плотность $2,257 \text{ г/см}^3$, то после взрывного об-

Таблица 1
Изменение содержания щелочи в нитрате натрия по мере отжига

№ опытов	Сразу после сжатия	После отжига при			
		60° С	120° С	140° С	170° С
1	3,8	3,2	2,6	2,1	—
2	3,6	3,1	2,7	2,3	—
3	3,7	3,2	2,5	2,4	—

жатия плотность понизилась до 2,140 (точность $\pm 0,005$). Прогревание обжатого образца в течение 65 мин при температурах 60; 120; 140 и 170° С приводит к монотонному повышению плотности: 2,190; 2,215; 2,220; 2,248 г/см^3 соответственно.

4. Как известно [1, 5], образование дефектов в кристаллическом материале вызывает увеличение интенсивности в ИК-спектрах поглощения. Поэтому было предпринято спектроскопическое исследование продуктов ударного сжатия и их отжига при разных температурах.

Спектры образцов нитрата натрия снимались в виде запрессовки 3 мг в 800 мг КВг на приборе UR-10 в области 400—2000 см^{-1} . Съемка спектров производилась неоднократно для образцов, обжатых с помощью разных зарядов и в разных режимах взрыва, причем во всех случаях регистрировалось значительное увеличение интегральной интен-

сивности полосы валентного колебания иона NO_3 . Спектрограммы обжатых (и отожженных) образцов NaNO_3 приведены на рис. 2, а в табл. 2 выписаны значения пиковых интенсивностей (при 1390 см^{-1} за вычетом фона при $800\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$) и полуширины валентной полосы поглощения (на рисунке не приведено некоторое изменение формы полос поглощения).

Как видно из табл. 2, максимальное значение интенсивности полосы поглощения получается при обжати NaNO_3 зарядом взрывчатого вещества в 130 г. Своеобразие влияния увеличенной силы и повторных взрывов станет ясно из спектроскопической картины отжига обжатых образцов.

Приведенные на рис. 2 спектрограммы демонстрируют уменьшение интегральной интенсивности полосы поглощения по мере прогрева обжатого материала при разных температурах в течение одного и того же времени — 65 мин. Изменение пиковых интенсивностей полосы поглощения обжатых образцов NaNO_3 за вычетом значений интенсивности исходного вещества за время отжига приведено на рис. 3. Эти кривые характеризуют кинетику отжига новой фазы и могут быть использованы для вычисления энергии активации процесса; соответствующие данные приведены в табл. 3.

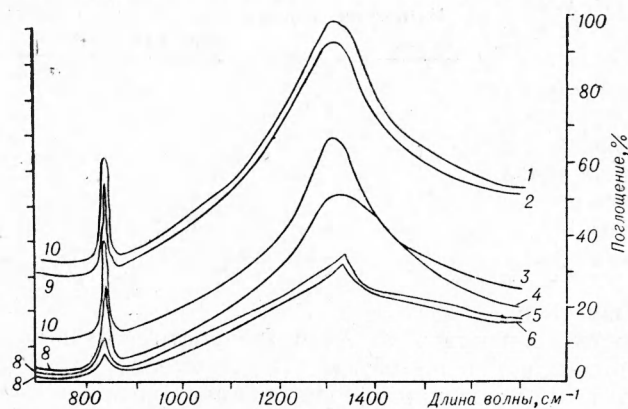


Рис. 2. ИК-спектры отжига нитрата натрия.

1 — после взрыва; 2 — после отжига при 60°C ; 3 — после отжига при 120°C ; 4 — после отжига при 140°C ; 5 — после отжига при 170°C ; 6 — до взрыва.

Таким образом, по мере отжига интенсивность полосы поглощения уменьшается и возвращается к значению, характерному для исходного вещества. После окончания отжига ослабевает и красный цвет фазы.

Поскольку в использованной схеме эксперимента ампула с содержимым имеет сразу же после взрыва температуру 600°K [5], очевидно, что значительная часть дефектов успевает отжечься перед тем, как

вещество вынимается из ампулы. Понятно также, что повторный взрыв играет в значительной мере «отжигающую» роль и лишь третий — вновь создает дефекты.

5. Кристаллооптическое исследование красной фазы показало, что среди неизменной анизотропной массы кристаллов встречаются изотропные кристаллические зерна. Их показатели преломления несколько варьируют в зависимости от условий взрыва и от местонахождения кристаллика внутри ампулы, причем среднее значение $n_D = 1,52 \pm 0,01$.

Нагревание изотропных зерен на столике поляризационного микроскопа показало, что при температуре 170°C кристаллическое зерно становится оптически анизотропным. Определив размеры зерна на микроскопе, удалось с помощью компенсатора измерить величину двупреломления, равную $\approx 0,25$, что совпадает с силой двупреломления исходного нитрата натрия.

Помимо изотропной фазы в красном продукте ударного сжатия при наблюдении под микроскопом обнаруживаются непрозрачные образования, сопутствующие кристаллическим зернам исходного вещества. После отжига при температуре 170°C непрозрачных образований почти не остается. Можно предположить, что эти образования представляют собой кристаллические зерна, содержащие коллоидный натрий.

Термографическое исследование обжаренного образца обнаружило при $170 \pm 5^\circ\text{C}$ небольшой экзотермический эффект, отсутствующий у исходного материала.

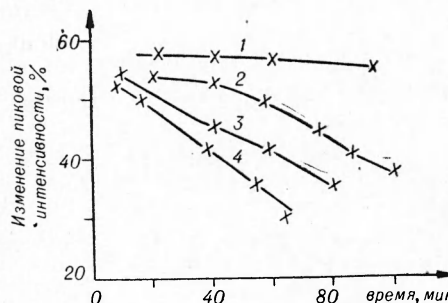


Рис. 3. Изменение интенсивности в ИК-спектрах обжаренного нитрата натрия при отжиге. Температура отжига: 1 — 60°C ; 2 — 120°C ; 3 — 140°C ; 4 — 170°C .

Таблица 3

Кинетика отжига по спектроскопическим данным

Время, мин	Температура, $^\circ\text{K}$	Константа скорости	Среднее значение константы скорости	Энергия активации, ккал/моль
260 350 500	333	0,00501 0,00506 0,00500	0,00503	5,7
40 50 85 94	393	0,0183 0,0168 0,0190 0,0150	0,0173	
20 40 60 80	413	0,0282 0,0230 0,0204 0,0206	0,0230	
15 20 65	443	0,0360 0,0370 0,0354	0,0360	

Рентгенографическое исследование обжаренного образца (красной фазы), проведенное в камере РКД-57 на отфильтрованном медном излучении показало, что он тождественен с NaNO_3 . Линий нитрита натрия и металлического натрия не обнаружено. Если первый факт находится в согласии с данными химического анализа, то отсутствие металлического натрия на рентгенограмме обусловлено, по-видимому, чрезвычайно мелкой дисперсностью выделившегося натрия. На рентгенограмме было обнаружено несколько очень слабых линий, которые можно было бы приписать новой модификации, но их интенсивность настолько мала, что делать какие-либо заключения на их основе не представляется возможным.

С целью усиления наблюдающихся эффектов была проведена флотация обжаренного материала в смесях йодистого метилена и бензола. Используя для разделения жидкость удельного веса 2,05, получили три фракции — всплывшая на поверхность, находящаяся в безразличном равновесии и опустившаяся на дно. Последняя имела плотность 2,26 и представляла собой неизменный нитрат натрия, у самой легкой фракции плотность равна 1,95 г/см³; именно она и обладает интенсивной красно-бурой окраской. По мере обогащения NaNO_3 легкой фазой идет и увеличение щелочности образца, так средняя фракция содержит 6,9% NaOH .

Приведенные выше спектроскопические данные, а также съемки рентгенограмм проводились на обогащенных флотацией материалах.

Суммируя сказанное выше, можно прийти к заключению, что в результате динамического сжатия NaNO_3 наряду с новой модификацией возникают дефекты, электронейтральные атомы или группы атомов натрия. В пользу предположения о переносе заряда к иону натрия свидетельствует и повышение диэлектрической проницаемости¹: у образца с плотностью 2,05 $\epsilon = 8,1$ против 7,1 у исходного NaNO_3 .

Исследование дефектов в NaNO_3 , подвергнутом ударному сжатию, будет продолжено.

Поступила в редакцию
28/IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

- 1 С. С. Бацанов, А. А. Дерibas, С. А. Кутолин. Изв. АН СССР, неорг. матер., 1965, 2, 87.
- 2 С. С. Бацанов, А. А. Дерibas. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 47.
- 3 С. С. Бацанов, Г. Е. Блохина, А. А. Дерibas. ЖСХ, 1965, 6, 277.
- 4 Ю. Н. Рябинин. Докл. АН СССР, 1956, 109, 289.
- 5 С. С. Бацанов, Г. Н. Кустова, Е. Д. Ручкин, В. С. Григорьева. ЖСХ, 1965, 6, 58.
- 6 P. Pringsheim. J. Chem. Phys., 1955, 23, 369.

¹ Измерено Е. В. Дулеповым.