

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

Г. А. Ададуров, 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 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.

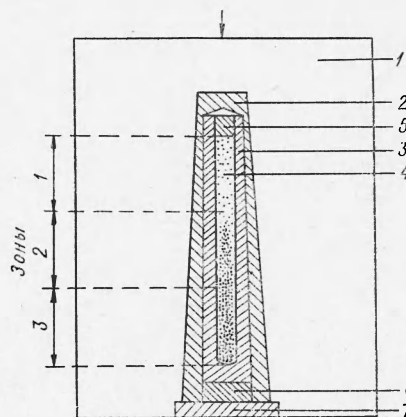
Упрощенно задача о сжатии вещества в ампуле решалась в работе [7].

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/см³ и ВВ-2 — литой ТГ 40/60 плотностью 1,68 г/см³. 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-3¹. 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 ₂ O ₃ 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 ₂ O ₃ 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 ₂ O ₃ 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/см³, порошкообразного хлористого натрия — 1,93 г/см³, наплавленного хлористого натрия — 2,16 г/см³.

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,

¹ 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/см³, $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 1,41 г/см³.) 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 см³ 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,

примыкающей основанием ко дну той части ампулы, в которой развиваются максимальные давления. Для данного заряда и выбранной геометрии ампулы величина конуса и характер его границы определяются кинетическими особенностями превращения.

Авторы выражают благодарность В. Е. Чемагину, Т. В. Бавиной и Н. П. Храмеевой за помощь в проведении экспериментов.

Поступила в редакцию
5/II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Альтшулер. УФН, 1965, 85, 197.
2. Ю. Н. Рябинин. ЖТФ, 1956, 26, 2661.
3. P. S. Decarli, J. C. Jamieson. J. Chem. Phys., 1959, 31, 1675.
4. P. S. Decarli, J. C. Jamieson. Science, 1961, 133, 1821.
5. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 103.
6. С. С. Бацанов, Г. Е. Блохина, А. А. Дерибас. ЖСХ, 1965, 6, 227.
7. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, С. А. Куголин. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 2, 52.
8. J. Kimurd, Japan. J. Appl. Phys., 1963, 2, 312.
9. J. Wackerle. J. Appl. Phys., 1962, 33, 922.
10. Г. А. Ададуров, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский и др. Докл. АН СССР, 1965, 165, 851.
11. Е. Б. Сендел. Калориметрические методы определения следов металла. М., изд-во «Мир», 1964, стр. 470.