

если с целью избежания громоздкости сохранять лишь линейные по числу Маха члены и учесть (11). Для медленных турбулентных пламен  $\phi$  выражается  $1 - \mu/1 + \mu$ . Интенсивность пламен  $\alpha$  может быть выражена через теплоту реакции. Постоянная  $C$  не слишком сильно отличается от единицы и подлежит экспериментальному определению.

При невыполнении критерия (17) следует ожидать отсутствия нарастания малых смещений зоны турбулентного горения со временем. Идущие от пламени в этом случае звуковые волны, отражаясь от торцов камеры сгорания двигателя, приведут к образованию стоячей акустической волны и при прочих удовлетворительных внешних условиях — к устойчивому режиму вибрационного горения.

Поступила в редакцию  
3/III 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ж. И. Шелкин, Я. К. Трошин.* Газодинамика горения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
2. *Ж. И. Шелкин.* Быстрое горение и спиновая детонация газов. М., Воениздат, 1949.
3. Процессы горения. М., Физматгиз, 1961.
4. *Е. С. Щетинков.* Физика горения газов. М., изд-во «Наука», 1965.
5. *Л. Г. Лойцянский.* Механика жидкости и газов. М., Физматгиз, 1959.
6. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц.* Механика сплошных сред. ГИТТЛ, 1953.

УДК 532.593.541.427.6

## ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВА НА ВЕЩЕСТВО

### НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

*А. А. Дерibas, Е. Д. Ручкин, В. С. Филаткина, Л. А. Хрипин*

*Новосибирск*

В последнее время все большее развитие и использование получает техника достижения высоких и сверхвысоких давлений, создаваемых ударными волнами при взрыве. Вещества при этом могут подвергаться мгновенному воздействию экстремальных давлений и температур, которых зачастую нельзя достичь статистическими средствами [1].

Ряд недавних работ этой серии [2—6] был посвящен кристаллохимическому исследованию порошкообразных веществ, подвергнутых ударному сжатию, и изучению термодинамических условий в ампуле. Полученные результаты показали, что при взрывном обжатии происходят различные процессы, представляющие интерес для химии и физики твердого тела.

К числу таких процессов относятся фазовые переходы. Ю. Н. Рябининым [7] были описаны некоторые результаты по действию ударного сжатия и последующего расширения на ряд химических соединений. Им была также предпринята попытка получить алмаз из графита и сделан вывод о том, что для перестройки решетки не хватает времени. Однако алмаз был получен из ромбоэдрического графита [8], а кроме того, была обнаружена еще более плотная модификация углерода [9] с удельным весом около  $4 \text{ г/см}^3$ .

Синтез алмаза заставил пересмотреть обычные взгляды на скорости фазовых переходов. Была выдвинута теория сверхбыстрых реакций при очень высоких давлениях [10], по которой превращение происходит за время ударной волны, т. е. со скоростью  $10 \text{ км/сек}$  в твердых телах, и скорость электронных переходов должна быть еще выше. Предполагается, что значительные сжатия (а эксперименты свидетельствуют о возможности сжатия в 1,5 раза), вызываемые очень высокими давлениями, могут превратить кристаллическую массу в активированный комплекс, который чаще всего будет металлическим состоянием всего вещества. Снятие давления и расширение после прохождения ударной волны ведут к образованию новой формы вещества, наиболее устойчивой для данных условий расширения.

Фазовые переходы в динамических условиях изучены также у галогенидов щелочных металлов, кварца, мрамора, некоторых минералов, обнаружено металлическое превращение у йода [11]. Структурные изменения в окиси неодима [2] и нитрида бора

[3], отмеченные после взрыва, позволили высказать предположение об изменении электронной структуры в этих веществах.

В настоящей работе изучено действие ударного сжатия на тетрафторид урана.

Для  $UF_4$  известны две модификации: моноклинная  $\alpha$ -форма, устойчивая при обычных условиях, и недавно открытая [12] высокотемпературная  $\beta$ -модификация, которую не удалось закалить и свойства которой еще не изучены. Температура обратимого фазового превращения  $\alpha \rightarrow \beta$   $837^\circ C$ . Китинг и Дрикамер [13], изучавшие влияние статического давления до 180 кбар на спектр кристаллического  $UF_4$  в видимой области, не обнаружили фазового превращения, отметив, однако, изменения в положении и интенсивности полос поглощения.

В наших опытах светло-зеленый порошок возогнанного  $\alpha$ - $UF_4$  (99,5% основного вещества) обжимался в полых цилиндрических ампулах из стали. В качестве взрывчатого вещества использовался гексоген (до 150 г). Давление и температура изменяются в пределах 160—500 кбар и 400—1600° C [14]. Применялось также двух- и трехкратное обжатие ампул.

После вскрытия ампул тетрафторид урана имел темно-зеленый цвет и из порошка превратился в твердый спрессованный материал, различные свойства которого были затем изучены и сравнивались со свойствами исходного вещества. Химический анализ на уран подтвердил неизменность состава (в пределах точности анализа). Прежде всего был проведен кристаллооптический анализ обжатого  $UF_4$ , который показал, что значительная часть вещества имеет показатели преломления выше, чем у исходного  $UF_4$ . Показатели преломления измерялись в желтом свете статистическим иммерсионным методом и для  $\alpha$ - $UF_4$  совпадали с литературными данными [15]:  $n_g=1,594$ ,  $n_m=1,584$ ,  $n_p=1,550$ . В материале, подвергнутом ударному сжатию, можно было обнаружить некоторое количество зерен исходного  $\alpha$ - $UF_4$ , которое было совсем незначительным в случае трехкратного обжатия. Основная же масса вещества стала изотропной и имела показатели преломления больше, чем 1,6. Интересно отметить, что в опыте были получены зерна с различными показателями преломления вплоть до значения  $n_D = 1,685$ , которое можно, по-видимому, считать характеристикой новой модификации тетрафторида урана:  $\gamma$ - $UF_4$ .

Измерения плотности ( $d_4^{25}$ ), выполненные пикнометрическим способом в толуоле с отсасыванием воздуха, показали значительное уплотнение вещества. Если у исходного  $\alpha$ - $UF_4$  плотность была 6,70, то после одного обжатия она возросла до 7,0 после второго обжатия до 7,6, а после трех подрывов до 7,7 г/см<sup>3</sup> (для обжатого материала приведены средние значения из 4—5 опытов).

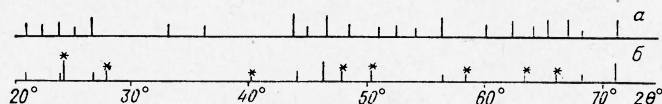


Рис. 1. Штрихдиаграммы:

$a$  — исходный моноклинный  $\alpha$ - $UF_4$ ;  $b$  — образец после взрыва; \* — линии  $\gamma$ - $UF_4$ .

Наблюдалось также резкое повышение диэлектрической проницаемости<sup>1</sup> ( $\epsilon$ ): от 13,3 ( $\pm 0,2$ ) до 14,7 и 18,5 для исходного  $\alpha$ - $UF_4$  и материала после одного и трех взрывов соответственно.

Для проведения рентгеновского фазового анализа были сняты дифрактограммы и дебаеграммы на отфильтрованном  $Cu$ -излучении. Рентгенографическое исследование показало, что исходный образец относится к моноклинному ( $\alpha$ - $UF_4$ ) характеризуется хорошей сходимостью экспериментальных и табличных значений  $d/n$ . Параметры моноклинной ячейки, известные из литературы [16]:  $a=12,73$ ;  $b=10,75$ ,  $c=8,43$  А, угол  $\beta=126^\circ 20'$ , протр. группа  $C 2/C$ , число формульных единиц в ячейке  $z=12$ ,  $\rho_{\text{рентг}}=6,72$  г/см<sup>3</sup>.

I	$\theta$	$hkl$
С.	12°09'	111
Ср.	13 55	200
О. сл.	20 04	220
Сл.	23 54	311
Ср.	25 13	222
Сл.	29 06	004
Сл.	31 37	133
Сл.	33 01	204

Рентгенограммы обжатого материала имели менее четкие линии, чем у исходного, что свидетельствует о наличии дефектов. Можно отметить присутствие линий исходной фазы, интенсивность которых значительно понижается, особенно после трехкратного подрыва. Новая фаза ( $\gamma$ - $UF_4$ ) характеризуется восьмью новыми линиями (рис. 1 и таблица), которые составляет 8,19 г/см<sup>3</sup>.

Параметр кубической гранцентрированной ячейки  $a=6,34 \pm 0,05$  А. При  $z=4$  рассчитанная плотность составляет 8,19 г/см<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Измерено Е. В. Дуленовым.

ИК-спектры (рис. 2) снимались в области 400—4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрометре ИР-10, в области 235—400  $\text{см}^{-1}$  на приборе ИКС-21 с призмой из CsI. Образцы для съемки готовились запрессовкой 3 мг вещества в 800 мг KBr или CsI. Существенных изменений в спектре отмечено не было, хотя не исключена возможность, что это связано с большой шириной основной полосы поглощения и неполным превращением  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

Наконец, термографическое изучение обнаружило появление резкого экзоэффекта при 327°С в обжатых образцах, в то время как исходный тетрафторид урана не имел никаких эффектов вплоть до 837°С, как уже отмечалось выше. Съемка термограмм проводилась на пирометре ФПК-59 со скоростью 10—13 град/мин, причем образец запаивался в кварцевый сосуд Степанова, так что исключалась возможность взаимодействия с кислородом. Повторная съемка того же образца уже не дает никаких эффектов (рис. 3) на термограмме.

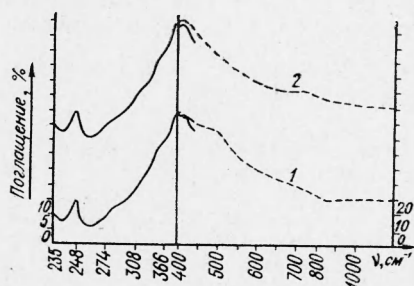


Рис. 2. ИК-спектры образцов тетрафторида урана.  
1 —  $\alpha$ -UF<sub>4</sub>; 2 —  $\gamma$ -UF<sub>4</sub>.

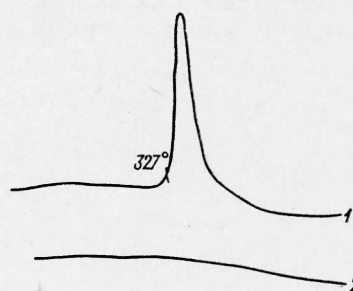


Рис. 3. Термограммы:  
1 —  $\gamma$ -UF<sub>4</sub>; 2 — тот же образец после отжига.

Таким образом, происходит отжиг новой фазы, т. е. превращение полученного  $\gamma$ -UF<sub>4</sub> в  $\alpha$ -UF<sub>4</sub>. Образец после отжига (прогрет в течение трех часов при температуре до 500°С) имел все свойства исходного  $\alpha$ -UF<sub>4</sub>, а именно: показатели преломления  $n_g = 1,594$ ,  $n_m = 1,584$ ,  $n_p = 1,550$ , причем полностью отсутствовали зерна с  $n > 1,6$ ; плотность понизилась до  $d_4^{25} = 6,7 \text{ г/см}^3$ ,  $\epsilon$  до  $13,2 \pm 0,2$ ; на рентгенограмме исчезли линии, принадлежащие  $\gamma$ -UF<sub>4</sub>.

В наших опытах не происходит полного превращения  $\alpha$ -UF<sub>4</sub> в  $\gamma$ -UF<sub>4</sub>, хотя изменение свойств свидетельствует о высоком проценте превращения после трехкратного обжатия. Здесь можно предполагать несколько причин, например: неравномерность распределения давления и температуры в ампуле, возможность частичного отжига, так как температура спадает в течение нескольких минут, и др. Это обстоятельство не позволило провести полное структурное исследование, поскольку пока не удалось отобрать чистую  $\gamma$ -форму UF<sub>4</sub>. Обращает на себя внимание отмеченное выше постепенное изменение показателя преломления в зернах обжатого материала, свидетельствующее о неполном превращении даже в уже изменившемся UF<sub>4</sub>.

Представляет большой интерес изучить также действие ударного сжатия на изоструктурные с UF<sub>4</sub> тетрафториды циркония, гафния, церия, тория и плутония, что, вероятно, позволит понять структурные изменения в UF<sub>4</sub>.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность проф. С. С. Бацанову за ценные советы и помощь.

Поступила в редакцию  
25/IV 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Альтшулер. Усп. физ. наук, 1965, 85, 197.
2. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. ФГВ, 1965, 1, 103.
3. С. С. Бацанов, Г. Е. Блохина, А. А. Дерибас. ЖСХ, 1965, 6, 227.
4. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, С. А. Кутолин. ФГВ, 1965, 2, 52.
5. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас и др. ФГВ, 1965, 4, 78.
6. С. С. Бацанов, С. С. Дербенева и др. ФГВ, 1966, 2.
7. Ю. Н. Рябинин. ЖТФ, 1956, 26, 2661.
8. P. De Carli, J. Jamieson. Science, 1961, 133, 1821.
9. B. Alder, R. Christian. Phys. Rev. Letters, 1961, 8, 367.
10. W. Libby. Proc. Nat. Sci. USA, 1962, 48, 1475.
11. С. Хаманн. Усп. хим. 1965, 34, 1674.

12. Л. А. Хрипин, Ю. В. Гагаринский, Л. А. Лукьянова. Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия хим. наук, 1965, 3, 14.
13. K. Keating, H. Drickamer. J. Chem. Phys., 1961, 34, 140.
14. С. С. Бацанов, Г. С. Доронин, С. С. Кутателадзе. ПМТФ, 1966, 3.
15. Е. Старицкий, А. Трюит. Гл. «Оптические свойства некоторых соединений урана, плутония и родственных им элементов». В кн. «Актиниды». Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. ИЛ, 1955.
16. A. Larson, R. Roof, D. Gromer. Acta Cryst., 1964, 17, 555.

УДК 536.46

### ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ

А. В. Болдырева, Б. Н. Безруков, В. В. Болдырёв, А. П. Карнаухов  
(Новосибирск)

В работах, посвященных изучению влияния каталитических добавок на скорость горения чистого перхлората аммония и составов на его основе, обычно не учитывается величина поверхности вводимой добавки. Между тем, важно учитывать этот фактор, поскольку, во-первых, наличие или отсутствие корреляции между скоростью горения и величиной поверхности добавки может в некоторых случаях облегчить выбор между физическими и химическими моделями механизма их действия, во-вторых, влияние добавок на процесс горения может быть связано с каталитическим действием, оказываемым на газовые реакции в зоне горения. В этом случае учет поверхности необходим для оценки удельной активности катализатора.

Как показали результаты работы [1], изменение удельной поверхности добавки может оказывать значительное влияние на термическое разложение перхлората аммония.

В связи с этим были поставлены специальные опыты с целью выяснить, как влияет изменение поверхности добавок на эффективность их действия при горении модельного смешанного состава.

Препараты  $\text{CuO}$  и  $\text{NiO}$  были получены по методике [1], измерение поверхности проводилось путем низкотемпературной адсорбции криптона и величина ее рассчитывалась по методу БЭТ [табл. 1].

Таблица 1

№ добавки	Оксид	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	$\text{CuO}$	66,5
2	$\text{CuO}$	54,2
3	$\text{NiO}$	51,3
4	$\text{NiO}$	4,74

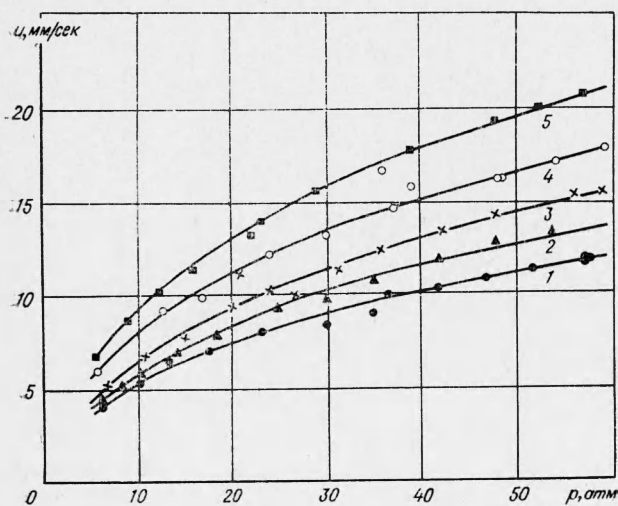


Рис. 1. Влияние удельной поверхности  $\text{CuO}$  и  $\text{NiO}$  на скорость горения в зависимости от давления.  
1 — без добавки; 2 — добавка № 1; 3 — добавка № 2; 4 — добавка № 3; 5 — добавка № 4.

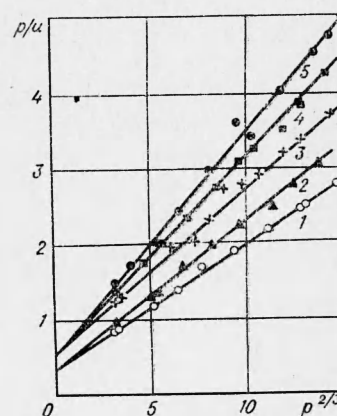


Рис. 2. Обработка полученных данных по уравнению Саммер-Филда.

1 — без добавки; 2 — добавка № 1;  
3 — добавка № 2; 4 — добавка № 3;  
5 — добавка № 4.