

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРАТА СВИНЦА В СМЕСЯХ С АЛЮМИНИЕМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УДАРНЫХ ВОЛН

А. Н. Коваленко, Г. В. Иванов
(Томск)

Известно, что под действием ударных волн (УВ) в веществах могут протекать физико-химические превращения — фазовые переходы, синтез, процессы полимеризации и разложения, причем механизм превращений, вид и свойства конечных продуктов весьма специфичны [1—4].

Процессы разложения веществ в условиях ударно-волнового сжатия рассмотрены в ряде работ. В [5] изучено разложение ряда окислов под действием УВ, полученных при взрыве зарядов гексогена насыпной плотности. Установлено, что около 30 окислов металлов (Ag, Mn, Mo, Fe, V и т. д.) разлагаются, образуя частицы чистых металлов. Другие окислы, имеющие более высокие энергии разрыва связи металл — кислород, в аналогичных условиях опыта сохраняют свой химический состав. В работах [6—8] в условиях ударно-волнового сжатия изучалось разложение более сложных веществ — нитратов, карбонатов, сульфатов и т. д. В этих случаях при заданных ударно-волновых нагрузках также наблюдается связь степени разложения с теплотами образования соединений. Однако отмечается, что на ряд кислородсодержащих соединений, например $Pb(NO_3)_2$, это условие не распространяется.

В работе [9] разложение нитрата свинца под действием УВ наблюдалось при давлениях порядка 300 кбар, хотя он является веществом, термическое разложение которого протекает легко при температурах от 200 до 300°C [10]. При этом смеси $Pb(NO_3)_2$ с алюминием легко взрываются от удара при сравнительно небольших высотах падения груза. При возбуждении взрыва в гетерогенных конденсированных системах трением, ударом или ударной волной процесс протекает в две стадии: а) разложение окислителя, б) сгорание горючего в продуктах разложения [11].

В связи с этим представляет интерес выяснить, каким образом и в какой степени горючая добавка способна влиять на процесс разложения окислителя под действием УВ. Ранее влияние добавок металлов на восстановительные реакции в системах окисел — металл при ударном сжатии изучалось в работе [12].

В качестве объекта исследований выбран нитрат свинца, как вещество, по литературным данным, устойчивое к действию сильных ударных волн, но смеси которого с алюминием чувствительны к механическим воздействиям. Использовался порошкообразный $Pb(NO_3)_2$ марки Ч дисперсностью 25—150 мкм и его смеси с алюминием — порошок АСД-4 дисперсностью 10—25 мкм. Из них готовились цилиндрические образцы заданной пористости (m), диаметром 20 и высотой 2,8—3,0 мм.

Проведено изучение динамической сжимаемости $Pb(NO_3)_2$ и его смесей с массовым содержанием алюминия $g = 5, 10, 15, 20\%$. Ударные адиабаты определялись методом отражения [13, 14]. Ударные волны, генерируемые взрывом заряда ВВ, входили в исследуемые образцы из плексигласовых экранов. Их скорость D в образце измерялась электроконтактным методом. При измерении скоростей среднеквадратичные отклонения от среднего значения не превышали 2,8%. Заданные значения массовых скоростей в экране (u_s) изменялись от 0,18 до 1,65 км/с. Данные о динамической сжимаемости плексигласа брались из работ [15, 16].

Результаты по динамическому сжатию чистого $Pb(NO_3)_2$ и его смесей представлены графически в $D-u$ и $p-v$ -координатах на рис. 1. Ход ударной адиабаты чистого нитрата свинца (см. рис. 1, 1) показывает, что

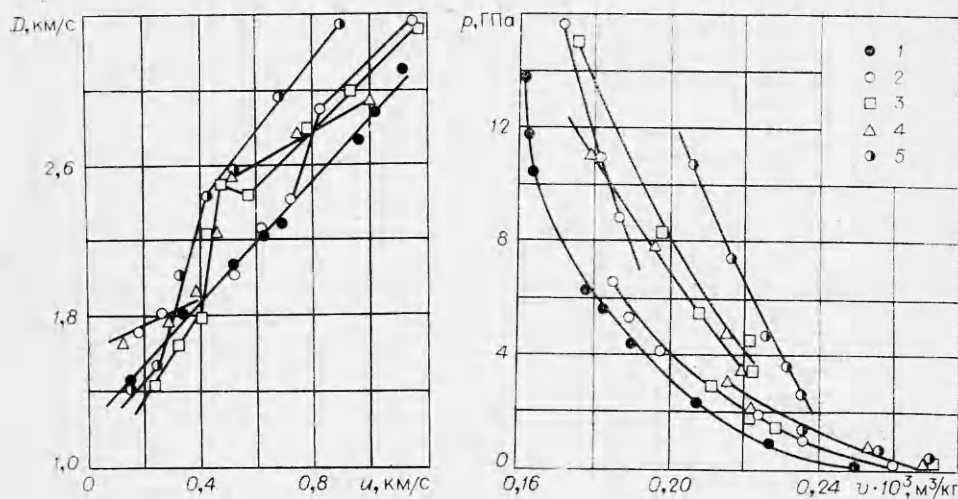


Рис. 1. Ударная адиабата $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

1 — без примеси алюминия ($\rho_{00}=3,94 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $m=0,13$); 2 — в смеси с алюминием ($g=5\%$, $\rho_{00}=3,81 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $m=0,13$); 3 — в смеси с алюминием ($g=10\%$, $\rho_{00}=3,68 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $m=0,13$); 4 — в смеси с алюминием ($g=15\%$, $\rho_{00}=3,68 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $m=0,11$); 5 — в смеси с алюминием ($g=20\%$, $\rho_{00}=3,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $m=0,11$).

для пористых образцов (начальная плотность $\rho_{00} = 3,94 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) экспериментальные точки в исследованном интервале давлений ($p = 0,9 \div 13,9 \text{ ГПа}$) могут быть описаны линейной зависимостью $D = 1,2 + 1,69 u$, где u — массовая скорость в образце, км/с.

Ударные адиабаты смесей имеют более сложную зависимость, что обусловлено появлением на них изломов. Аномальный характер ударных адиабат, как известно, зависит от ряда причин. Для пористых веществ он может быть обусловлен остаточной пористостью, неравномерным разогревом вещества в процессе сжатия и незатухающей турбулентностью [17], для веществ с низкой химической прочностью — протеканием физико-химических превращений за фронтом УВ [18]. Последним обстоятельством, по-видимому, и обусловлено наличие изломов на ударных адиабатах в нашем случае.

Как видно из рис. 1 интенсивность физико-химических процессов и величина давления, при котором они становятся возможными, связаны с содержанием Al в смеси. Так, фазовые изменения в смеси с 5% Al начинаются уже при $p \approx 6,7 \text{ ГПа}$ (см. рис. 1, 2). Увеличение содержания алюминия в смеси приводит к тому, что пороговое значение фазовых переходов $p_{\text{ф}}$ существенно снижается. Экстраполирование верхней ветви адиабат до пересечения ее с горизонтальной прямой, проведенной через точку перехода [18], показывает, что физико-химический переход в смесях начинается при более низкой степени сжатия вещества σ и протекает с увеличением удельного объема ΔV до 3—9% (табл. 1).

Таблица 1
Пороговые значения давлений фазовых превращений в смесях нитрата свинца с алюминием

$g, \%$	m	$p_{\text{ф}}, \text{ ГПа}$	$\Delta v, \%$	σ	$g, \%$	m	$p_{\text{ф}}, \text{ ГПа}$	$\Delta v, \%$	σ
0	0,13	—	—	—	15	0,11	1,5	5,2	1,26
5	0,13	6,7	6,5	1,42	20	0,11	1,5	3,7	1,18
10	0,12	2,8	9,0	1,28					

Для выяснения природы этих физико-химических превращений проводилась ударно-волновая обработка смесей в ампулах сохранения [19] с последующим сопоставлением результатов химического, рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов. Уже из визуальных обследований обработанных УВ образцов видно, что глубина физико-химических превращений сильно зависит от содержания Al в смеси. Цвет образцов меняется от светло-желтого до темно-коричневого, что [9, 20] может определяться накоплением окислов свинца (светло-желтый) и перекиси свинца (темно-коричневый).

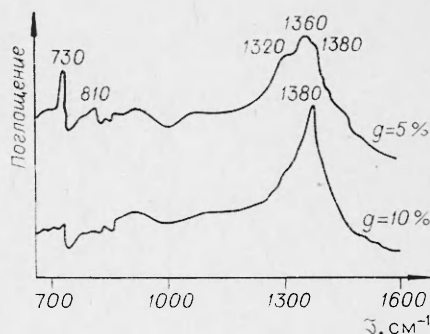


Рис. 2. ИК-спектры сохраненных образцов после сжатия в ампулах; давление в проходящей УВ 1,2 ГПа.

Термораспад $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, по данным работы [20], протекает в несколько стадий: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 3\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 4\text{PbO} \times \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO}$. При этом процессы диссоциации сопровождаются автоокислением. Перекись свинца PbO_2 в этих условиях может образоваться в результате окисления PbO газообразными продуктами разложения нитрат-иона.

Согласно данным [3], разложение нитратов под действием УВ действительно протекает с отрывом кислорода и образованием нитрат-иона. Однако химические анализы показали, что в нашем случае следы нитрат-иона обнаруживаются только при очень малых степенях разложения, при $p \sim 1,2$ ГПа и $g = 5\%$ (табл. 2). Это же показали и ИК-спектры (рис. 2), где полосы поглощения на частотах 730 и 1320 см^{-1} , характерные для нитрат-иона, обнаруживаются только при малых степенях разложения и практически отсутствуют при больших. При этом в обоих случаях присутствует полоса поглощения на частоте 1380 см^{-1} , характерная для нитрат-иона.

Результаты анализов химического (см. табл. 2) и рентгенофазового (рис. 3) свидетельствуют, что с повышением степени разложения содержание нитрат-иона хотя и уменьшается, но остается достаточно высоким. Поэтому в дальнейшем химический анализ проводился на определение в продуктах содержания остаточного нитрат-иона и твердого остатка после растворения навески (см. табл. 2). Среднеквадратичная ошибка химического анализа при определении нитрат-иона не превышала 0,5%.

Химическое разделение и анализ твердого остатка оказались очень трудными. Вероятно он представляет твердые растворы или сложные соединения [21], так как не поддается растворению в кислотах и щелочах и анализу по известным методикам на Al_2O_3 , PbO и PbO_2 . Анализ на содержание Al показал, что во всех случаях в твердом остатке обнаруживаются непрореагировавшие количества алюминия, которые суще-

Таблица 2

Массовая доля (%) продуктов реакции в смесях нитрата свинца с алюминием под действием ударных волн

p , ГПа	g , %	NO_3^-	NO_2^-	Al (металл.)	Твердый остаток	p , ГПа	g , %	NO_3^-	NO_2^-	Al (металл.)	Твердый остаток
0,5	0	37,4	—	—	—	1,2	0	34,3	Сл.	—	—
	5	33,3	Сл.	Реакция не идет	7,1		5	32,1	0,5	Реакция не идет	15,3
	10	28,0	—	0,92	5,7		7	28,4	0,1	0,12	28,0
	15	27,6	—	5,7	19,0		10	24,8	—	0,1	30,6
							15	22,5	—	4,6	—

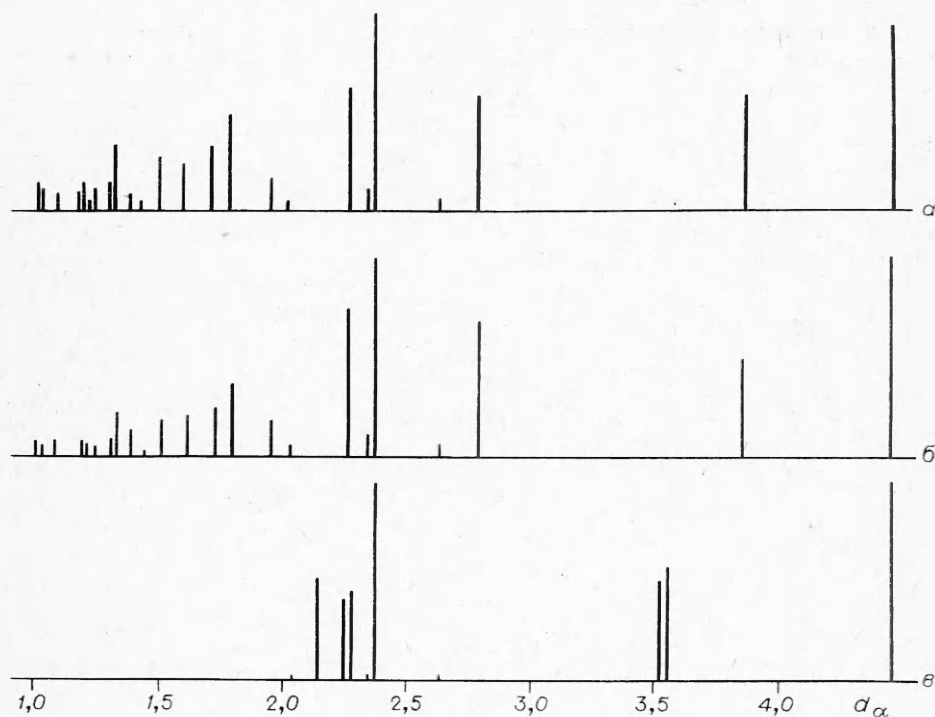


Рис. 3. Штрих-диаграмма смесей нитрата свинца с алюминием.
 а) $g=5\%$ (до обжата); б) $g=5\%$, $p=1,2$ ГПа; в) $g=10\%$, $p=1,2$ ГПа.

ственно увеличиваются и доходят до 4—6% в ударно-сжатых образцах смесей с содержанием Al выше стехиометрического (15—20%). Средне-квадратичная ошибка при анализе составляла $\sim 1\%$.

Полученным результатам, по-видимому, можно дать следующее объяснение. Чистый нитрат свинца при действии даже слабых ударных волн подвергается частичному разложению. При этом условия опыта (замкнутая система, высокое давление и температура) обеспечивают как термораспад, так и протекание обратной реакции между PbO и NO_2 с образованием $Pb(NO_3)_2$ [20]. В смеси системы продукты разложения нитрата свинца могут вступать в реакцию с Al. При этом кроме окисления алюминия кислородом и образования Al_2O_3 в системе может пойти реакция и между PbO и Al с образованием чистого свинца. В результате продуктом реакции является сложная смесь Al, PbO , Al_2O_3 и чистого Pb. Наличие последнего, очевидно, и обеспечивает нерастворимость остатка (известна его устойчивость к кислотам и щелочам). Рентгеновские исследования подтверждают изменения в структуре, а на штрих-диаграмме (см. рис. 3, в) появляются линии, которые могут отвечать как Al_2O_3 так и PbO_2 . Обратимая реакция между NO_2 и PbO при наличии Al, как и в случае чистого $Pb(NO_3)_2$, может обеспечивать значительное содержание NO_3^- в растворимой части навески.

Поступила в редакцию
 11/VII 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бацанов. Изв. СО АН СССР, сер. Химическая, 1967, 6, 14, 22.
2. С. С. Бацанов. ИФЖ, 1967, XII, 1.
3. В. В. Болдырев. Химия высоких энергий, 1967, 1, 2.
4. В. В. Волдырев. Кинетика и катализ, 1972, 13, 6.

5. Г. А. Ададунов, Т. В. Бавина и др. ВИНТИ, № 328—68 Деп.
 6. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас, С. А. Кутюлин. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1966, 2, 1.
 7. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас и др. ФГВ, 1966, 2, 1.
 8. С. С. Бацанов и др. ФГВ, 1965, 1, 4.
 9. Ю. Н. Рябинин. ЖТФ, 1956, 26, 12.
 10. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л.: Химия, 1972.
 11. А. Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М.: Наука, 1968.
 12. Е. Г. Аввакумов, В. Е. Дьяков и др. ФГВ, 1975, 11, 6.
 13. Л. В. Альтшулер, К. К., Крупников, М. И. Бражник. ЖЭТФ, 1958, 34, 4.
 14. А. Н. Дремин, Г. А. Ададунов. Докл. АН СССР, 1959, 128, 2.
 15. Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович и др. Физика взрыва, М.: Физматгиз, 1975.
 16. А. М. Молодец, Г. А. Канель. ФГВ, 1976, 12, 4.
 17. В. С. Трофимов, Г. А. Ададунов и др. ФГВ, 1968, 4, 2.
 18. В. В. Якушев, С. С. Набатов, О. Б. Якушева. ФГВ, 1974, 10, 4.
 19. А. В. Ананьин, О. Н. Бреусов и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
 20. М. А. Миниович. Соли азотной кислоты (нитраты). М.: Госхимиздат, 1946.
 21. С. С. Бацанов.— В сб.: Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черноголовка, 1978.
-