

РЕАКЦИИ БОРА ПРИ ВЗРЫВЕ

В. И. Пепекин, М. Н. Махов, А. Я. Апин

(Москва)

В практике широко используются металлизированные взрывчатые вещества. Добавка металла к ВВ приводит к увеличению теплоты взрыва и работоспособности. В настоящее время детально исследованы и получили практическое применение алюминизированные ВВ [1—7].

Данная работа посвящена экспериментальному изучению теплот взрыва и реакций взрывчатого превращения металлизированных составов на основе бора. Одной из важнейших задач при постановке данного исследования являлось выяснение вопроса о полноте окисления бора при взрыве.

Опыты проводились с гексогеном ($C_3H_6N_6O_6$) и тэнном ($C_5H_8O_{12}N_4$). Бор вводился в состав в виде металлического порошка с размером частиц $l \sim 0,005$ мм и в химически связанном состоянии в виде металлоорганического соединения — орто-барена ($C_2B_{10}H_{12}$). Были исследованы три соединения: гексоген — бор ($\Gamma + B$), тэн — бор (тэн + В) и тэн + о-барен (тэн + о-Б). Для приготовления составов использовались осажденные из ацетона гексоген и тэн с размером частиц $l \sim 0,005$ мм.

Бор вводился в ВВ путем длительного перемешивания в специальном устройстве в среде бензина. Состав тэн + о-барен готовился нанесением о-барена из раствора дихлорэтана. Однородность составов контролировалась по теплоте сгорания в калориметрической установке. Неоднородность составов не превышала 0,5% по бору. Заряды имели диаметр 15 и высоту 60 мм. Плотность составов $\Gamma + B$ была $1,77$ г/см³. Составы тэн + В и тэн + о-Б имели относительную плотность 0,98. Опыты проводились в латунных оболочках с толщиной стенок 7,5 мм.

Определение теплот взрыва проводилось на калориметрической бомбе с самоуплотняющейся крышкой [8]. Тепловое значение установки было определено по теплоте сгорания бензойной кислоты ($31\,600 \pm \pm 100$ кал/град). Перед опытом бомба промывалась гелием и вакуумировалась (остаточное давление 1—2 мм рт. ст.). После опытов проводился химический анализ продуктов взрыва (ПВ).

Содержание в ПВ газообразных окиси и двуокиси углерода определялось абсорбционным методом, а водорода — путем сжигания его над окисью меди при температуре $285^\circ C$. Наличие окиси бора выявлялось путем титрования в присутствии маннита. Количественное содержание нитрида бора находилось из давления после взрыва и материального баланса по азоту. Качественное определение нитрида бора проводилось по выделившемуся аммиаку при кипячении нитрида бора со щелочью. Карбид бора обнаруживался в ПВ рентгеноструктурным анализом.

На рис. 1 приведены данные по теплотам взрыва различных смесей, откуда следует, что введение бора в заряд ВВ приводит к значительному увеличению энергии взрыва. При этом увеличение энергии взрыва существенно зависит от кислородного баланса ВВ: чем выше кислородный баланс, тем большая энергия выделяется при взрыве металлизированных составов. Тепловыделение в системе тэн + В выше энергии взрыва системы $\Gamma + B$ (рис. 1, 1, 3).

Из рис. 1, 2 следует, что для повышения энергии взрыва вводить металл необходимо в определенных пределах. Так, для системы $\Gamma + B$ максимум тепловыделения наблюдается при введении 16,5% металла.

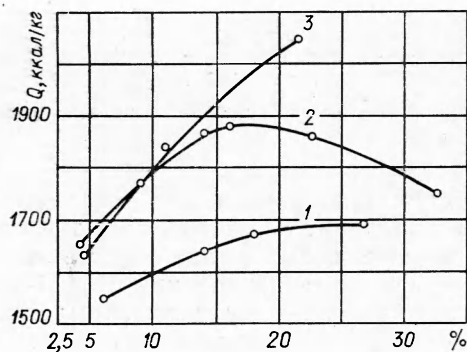


Рис. 1. Зависимость теплот взрыва от процентного содержания металла.
1 — тэн+о-барен; 2 — гексоген+бор; 3 — тэн+бор.

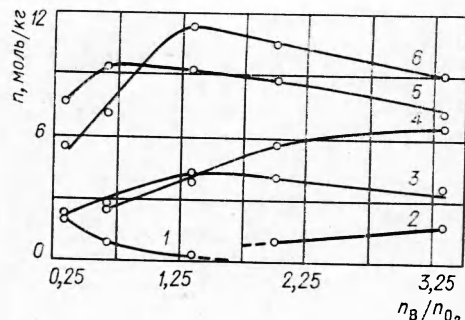


Рис. 2. Зависимость состава ПВ смеси Г+В от содержания металла в исходной смеси (n_B и n_{O_2} — количество атомов и молей бора и кислорода в исходной смеси).
1 — CO_2 ; 2 — B_4C ; 3 — B_2O_3 ; 4 — BN ; 5 — CO ; 6 — H_2 .

Дальнейшее увеличение содержания металла в смеси приводит к уменьшению энергии взрыва. Очевидно, что для различных ВВ максимум тепловыделения определяется кислородным балансом.

Принято считать, что повышение теплоты взрыва в смесях ВВ с металлами происходит в результате восстановления металлом паров воды и окислов углерода. Нами показано, что максимум тепловыделения в смеси Г+В соответствует практически полному восстановлению паров воды и двуокиси углерода (рис. 2, 1, 6). Но в отличие от алюминизированных составов [6] бор не восстанавливает окиси углерода. Последнее следует из параллельности кривых 3 и 5 рис. 2. Повышение теплоты взрыва смеси Г+В (рис. 1, 2) до точки максимума обусловлено в основном образованием окиси бора. Точке максимума соответствует и максимальное содержание окиси бора в ПВ.

Дальнейшее увеличение содержания бора в смеси приводит к уменьшению энергии взрыва, которое объясняется понижением содержания в ПВ окиси бора. Последнее обусловлено уменьшением в исходной смеси относительного количества кислорода. Как следствие этого, становится заметным протекание энергетически невыгодных нитридных и карбидных реакций металла (рис. 2, 2, 4). Следует отметить, что образование нитрида бора наблюдается и при небольшом содержании металла в смеси.

Результаты, полученные при исследовании составов тэн+В и тэн+о-Б, позволяют сравнить эффективность использования свободного и химически связанного бора. Предполагалось, что введение в состав ВВ борорганического соединения с высоким содержанием металла — (~75%) о-барена — должно приводить к более полному окислению металла, так как при разрушении молекулы о-барена при взрыве бор должен находиться в виде отдельных атомов и валентно-ненасыщенных частиц. В таком состоянии бор должен быть очень реакционноспособным и легко вступать в реакцию с кислородом. Однако эксперимент не подтвердил этого предположения. Из рис. 1, 1, 3 следует, что тепловыделение в случае тэн+В выше, чем в системе тэн+о-Б: кривая 1 проходит значительно ниже кривой 3.

Этот экспериментальный факт объясняется тем, что при взрыве состава тэн+о-Б существенное значение приобретает протекание карбидных реакций металла. Было обнаружено, что в ПВ состава тэн+

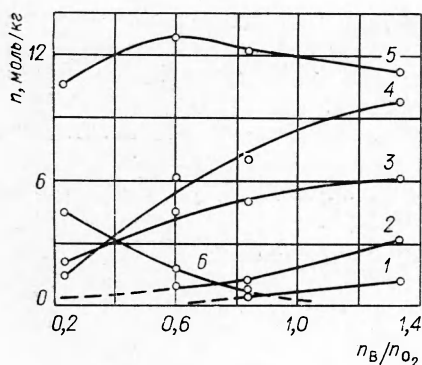


Рис. 3. Зависимость состава ПВ смеси тэн+бор от содержания металла в смеси.
1 — B_4C ; 2 — BN ; 3 — B_2O_3 ; 4 — H_2 ; 5 — CO ; 6 — CO_2 .

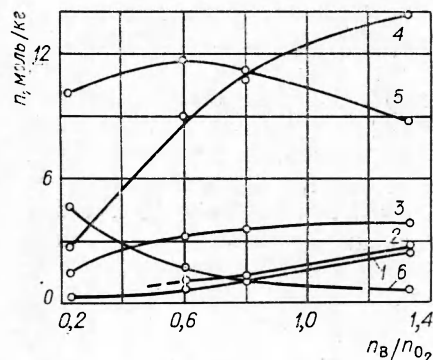


Рис. 4. Зависимость состава ПВ смеси тэн-о-барен от содержания металла в смеси.
1 — B_4C ; 2 — BN ; 3 — B_2O_3 ; 4 — H_2 ; 5 — CO ; 6 — CO_2 .

+о-Б содержание карбида бора вдвое выше, чем в составе тэн+В (рис. 3, 4). При этом в ПВ состава тэн+о-Б карбид бора обнаруживается при небольшом содержании металла в смеси (рис. 4, 1). Образование в ПВ карбида бора обусловлено тем, что в исходной молекуле о-барена имеются готовые фрагменты карбида бора, в которых атом углерода, находящийся в необычном для него шестикординатном состоянии, связан с четырьмя атомами бора [9]. Образование в ПВ карбида бора, по-видимому, объясняется тем фактом, что развиваемые при взрыве смеси тэн+о-Б, давления и температура недостаточны для полного разрушения молекулы о-барена на составляющие его элементы.

Для более полного окисления бора необходимо вводить о-барен в смеси с ВВ с более высоким кислородным балансом, чем у тэна. Образование в ПВ значительного количества карбида бора (рис. 4, 1) снижает содержание окиси бора, что приводит к уменьшению энергии взрыва системы тэн+о-Б по сравнению с системой тэн+В. Уменьшение энергии взрыва системы тэн+о-Б обусловлено еще и тем обстоятельством, что при взрыве часть энергии затрачивается на разрушение молекулы о-барена. Энтальпия образования последнего равна $\Delta H_f^0 = -43,3$ ккал/моль [10] или 300,5 ккал/кг.

Приведенные выше рассуждения наглядно проиллюстрированы графически на рис. 5. Кривые 1 и 4 представляют зависимости теплот взрыва составов тэн—о-Б и тэн+В в зависимости от содержания металла в составе. Кривая 2 построена в предположении, что разрушение молекулы о-барена идет без затраты энергии. Иными словами, ордината заключения между кривыми 1, 2 представляет собой энергию, затрачиваемую на разрыв химических связей в молекуле о-барена.

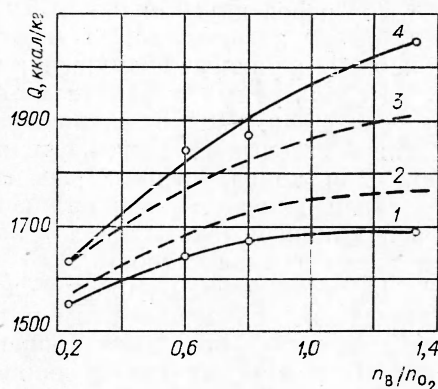


Рис. 5. Сопоставление зависимостей теплот взрыва составов тэн+В и тэн+о-барен от содержания металла.

Кривая 3 построена в предположении равного содержания в ПВ карбида бора, т. е. зависимость теплоты взрыва системы $\text{тэн} + \text{o-Б}$ соответствовала бы кривой 3, если бы в ПВ этой системы содержание карбида бора было равным содержанию последнего в ПВ системы $\text{тэн} + \text{В}$. Ордината, заключенная между кривыми 2—3, соответствует потерям энергии в системе $\text{тэн} + \text{o-Б}$, обусловленным протеканием энергетически невыгодной реакции образования карбида бора. Различие кривых 3 и 4 вызвано тем, что введение *o*-барена в состав связано с увеличением количества водорода и углерода в исходной смеси по сравнению с системой $\text{тэн} + \text{В}$.

Поступила в редакцию
9/XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Ратнер, Ю. Б. Харитон. ЖФХ, 1946, 20, 221.
2. А. Ф. Беляев, Р. Х. Курбангалина. Сб. «Физика взрыва», № 3, 1955.
3. L. Brewer, A. Searcy. JACS, 1951, 73, 5308.
4. M. A. Cook, A. S. Filler, R. T. Keyes. J. Phys. Chem., 1957, 61, 2, 189.
5. А. Я. Апин, Ю. А. Лебедев, О. И. Нефедова. ЖФХ, 1958, 32, 4, 819.
6. Б. Я. Светлов. Сб. «Взрывное дело», № 52/9. М., Госгортехиздат, 1963.
7. Л. Н. Стесик. ФГВ, 1971, 7, 1.
8. А. Я. Апин, Н. Ф. Велина, Ю. А. Лебедев. ПМТФ, 1962, 5.
9. Б. М. Михайлов. Химия бороводородов. М., «Наука», 1967.
10. В. И. Пепекин, Ю. Н. Матюшин и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2, 268.

УДК 533.6.011

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ В ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СТРУЯХ

В. К. Баев, Г. В. Климчик, В. А. Ясаков

(Новосибирск)

Важнейшим преимуществом шлирен-метода исследования газовых потоков перед другими методами является возможность получить большой объем информации за короткое время, а также то, что процесс измерения не вносит возмущения в исследуемую систему.

Используемый в работе метод, известный под названием метода ножа и щели, находит широкое применение для качественных исследований газовых течений, изучения геометрических характеристик потоков. Для количественных же измерений фотометрические методы не получили большого распространения, так как при обработке первичной информации, необходимой для получения конечного результата, возникает большая погрешность.

Цель настоящей работы — доработка метода ножа и щели, чтобы результаты, полученные этим методом, давали не только качественную характеристику поведения концентрации в потоке, но и количественно соответствовали опытным данным, полученным другими экспериментальными методами.

В качестве примера проведено измерение концентрации при смешении турбулентной осесимметричной струи водорода с воздухом.