

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.02.003

# 黏结剂对含硼金属化炸药热分解的影响<sup>\*</sup>

封雪松 任晓宁  
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 采用热重(TG-DTG)及原位傅里叶变换红外光谱技术(in situ FT-IR),研究了含 EVA 和 F<sub>2603</sub> 两种黏结剂的铝硼、镁硼金属化炸药的热分解性能,计算获得不同炸药体系的热分解动力学参数,从微观角度分析黏结剂对金属化炸药热分解反应的影响。结果表明,与碳氢黏结剂相比,含氟黏结剂能够促进含硼金属化炸药的热反应,提高反应速率和反应完全性。

[关键词] 黏结剂;金属化炸药;热分解

[分类号] TQ564.4

## Effect of the Binder on Thermal Decomposition of Metallized Explosive Containing Boron

FENG Xuesong, REN Xiaoning  
Xi'an Morden Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Thermal decomposition characteristics of metallized explosive containing aluminum-boron and magnesium-boron with different binders including EVA and F<sub>2603</sub> were investigated by thermogravimetric analyzer (TG-DTG) and in situ FT-IR technique. Dynamics parameters of thermal decomposition of different explosive systems were calculated. Effects of binders on thermal reaction of metallized explosive were analyzed from microcosmic view. The results show that, compared with carbon-hydrogen binder, decomposition product of fluorine binder could enhance reaction rate and reaction extent of boron-containing explosives, hence promoting the thermal reaction of metallized explosive containing aluminum-boron and magnesium-boron.

[KEYWORDS] binder; metallized explosive; thermal decomposition

### 引言

目前,铝粉在金属化炸药中广泛应用。硼粉具有约二倍于铝粉的氧化热,国内外也开展了含硼金属化炸药的研究工作<sup>[1-4]</sup>。但由于硼粉熔点和沸点较高,受表面氧化膜的阻碍,氧化和燃烧反应速率偏低,制约了其在炸药中的应用。为了研究含硼炸药的爆轰反应,可以通过热分析技术研究其热分解过程,从微观角度进行分析。炸药的热分解特性(如热分解速度、分解产物)和炸药的爆轰特性(如爆热、爆速、爆轰产物等)均与炸药的分子结构和组成有关联,热分解特性能够部分反映爆轰的特性。目前,硼粉相关的热分析研究已有开展,如陈超等的硼粉热特性研究<sup>[5]</sup>,陈涛等的 LiF 包覆对硼粉热氧化

特性影响的热分析方法研究<sup>[6]</sup>,任晓宁等的硼金属化黑索今(RDX)基炸药的热行为研究<sup>[7]</sup>。不同黏结剂对含硼炸药爆炸能量的影响也有研究<sup>[8]</sup>,但并未深入摸索不同黏结剂的微观作用机理。

本文中,拟采用热分析技术<sup>[9]</sup>,研究含硼炸药的微观动力学特征,将炸药的微观动力学特性与宏观爆轰性能规律地结合起来,初步探讨含硼金属化炸药的非理想爆轰反应机理。研究不同黏结剂含硼炸药的热分解性能,以期对硼粉在炸药中的应用提供一定理论指导。

### 1 试验部分

以RDX为主炸药,分别添加两种金属粉(镁粉和铝粉),以含有不同黏结剂的含硼炸药为主要研

<sup>\*</sup> 收稿日期:2020-08-11  
基金项目:稳定支持项目(WDZCKYXM20190204)  
第一作者:封雪松(1973-),女,博士,研究员,主要从事爆轰化学研究。E-mail:105222272@qq.com

究对象,进行热重分析(TG-DTG)及原位傅里叶变换红外光谱分析(in situ FT-IR),获得其热分解特征量,并通过计算获得动力学参数。研究了含氟黏结剂偏氟乙烯和六氟丙烯共聚物(F<sub>2603</sub>)及碳氢黏结剂乙烯和醋酸乙烯共聚物(EVA)对含硼炸药热分解的峰温、质量变化及反应速率的影响。

1.1 试验仪器及试验条件

TG-DTG 试验用美国 TA 公司 2950 热重分析仪,室温~900℃;氮气气氛,流速100 mL/min,升温速率10℃/min,试样量(1.7±0.1) mg,试样皿为敞口氧化铝池。升温速率β分别为5、10、15℃/min和20℃/min。

美国 Thermo-Fisher 公司 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪和厦门大学 IRT-01 型固体原位池组成 in situ FT-IR 分析装置。固体原位池 β=10℃/min,温度25~325℃,变温池为敞口无窗片型。红外光谱分辨率4 cm<sup>-1</sup>,检测器为 DTGS 型。

1.2 样品制备

TG-DTG 试验样品的制备:以 RDX 为主炸药,硼粉中添加镁粉或铝粉,并采用不同的黏结剂(EVA 和 F<sub>2603</sub>)。

样品 I :w(RDX) : w(B) : w(EVA) = 1 : 1 : 1;

样品 II :w(RDX) : w(B) : w(F<sub>2603</sub>) = 1 : 1 : 1;

样品 III :w(RDX) : w(Mg) : w(B) : w(F<sub>2603</sub>) = 1 : 1 : 1 : 1;

样品 IV :w(RDX) : w(Mg) : w(B) : w(EVA) = 1 : 1 : 1 : 1;

样品 V :w(RDX) : w(Al) : w(B) : (F<sub>2603</sub>) = 1 : 1 : 1 : 1;

样品 VI :w(RDX) : w(Al) : w(B) : w(EVA) = 1 : 1 : 1 : 1。

样品(in situ FT-IR 分析)的制备:将0.7 mg 待测样品粉碎成粉末状,加入干燥研细的溴化钾粉末150 mg,充分研磨后压片,即可获得直径13 mm、厚约1 mm 的透明或均匀半透明的盐片,放入变温池中待测。

1.3 数据处理

将上述含硼炸药样品进行 TG-DTG 分析,得到它们的热分解特征量,并通过计算获得动力学参数,研究不同黏结剂对含硼炸药热分解的峰温、质量变化及反应速率等的影响。

目前,主要采用非等温热分析技术获得动力学

参数和反应机理函数<sup>[10]</sup>,常用的非等温动力学方程为 Kissinger 方程<sup>[11]</sup>

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p}。$$

(1)

式中:β为升温速率,K/min 或 K/s ;T<sub>p</sub>为峰温,K;T为在热分析中热分解过程的任一温度,K;E<sub>a</sub>为表观活化能,J/mol;A为指前因子,min<sup>-1</sup>或 s<sup>-1</sup>;R为普朗克常数,8.314 J/(K·mol)。

在用 Kissinger 方程处理数据时,需至少4个不同升温速率β的热分析特征量。已知峰温T<sub>p</sub>,按式(1)进行ln(β/T<sub>p</sub><sup>2</sup>)对1/T<sub>p</sub>的线性回归分析,获得表观活化能E<sub>a</sub>和ln A。

2 结果与讨论

2.1 黏结剂对含硼炸药热分解的影响

为了研究含氟黏结剂 F<sub>2603</sub> 和碳氢黏结剂 EVA 对含硼炸药热分解性能的影响,选取试样Ⅲ~试样Ⅵ进行试验。

首先,对两种黏结剂和硼粉的热分解性能进行了研究。

图1为EVA及F<sub>2603</sub>的TG-DTG曲线。从图1可以看出:黏结剂EVA的TG分解分为两个阶段,初期分解阶段从246.4℃开始,DTG峰温为349.5℃;主分解阶段从389.3℃开始,DTG峰温为466.2℃。黏结剂F<sub>2603</sub>有较强的耐热性能,TG分解仅有一个阶段,从441.7℃开始,DTG峰温为472.2℃。

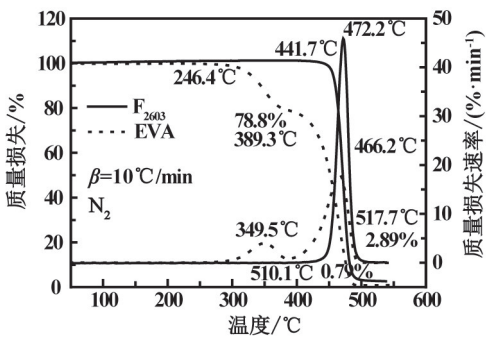


图1 黏结剂EVA及F<sub>2603</sub>的TG-DTG曲线  
Fig.1 TG-DTG curves of EVA and F<sub>2603</sub>

图2为不同种类硼粉(B1 普通、B2 高纯、B3 超细)分别在空气(K)及氮气N<sub>2</sub>气氛下的TG-DTG曲线。图2中标出硼粉因氧化或氮化反应的质量增量和相应的DTG峰温。可以看出,在氮气气氛下普通硼粉在800℃以上增重明显。

图3为含不同黏结剂的含硼炸药体系的TG-DTG曲线。TG曲线中,第1个质量损失台阶对应RDX



表 3 含硼炸药在金属反应阶段的 TG-DTG 热分解性能对比

Tab.3 TG-DTG thermal decomposition characteristics of metallized explosive containing boron during metal ffection stage

样品	质量变化阶段 (500 ~ 900 ℃)	TG 温度/ ℃	质量 分数/%	质量增 量/%
Ⅵ	金属增重	896.2	68.4	23.3
Ⅳ	金属增重	896.2	78.6	34.7
Ⅴ	金属增重	896.2	94.0	41.8
Ⅲ	金属增重	896.2	89.6	36.9

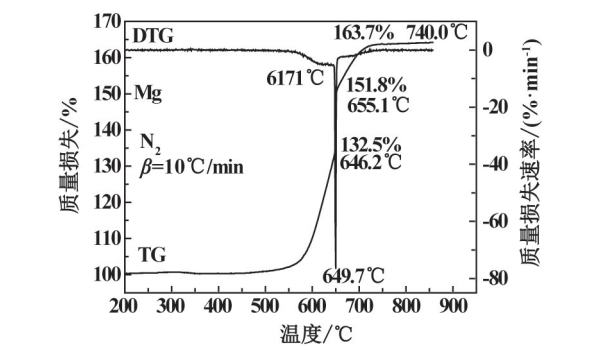


图 4 镁在氮气气氛下的 TG-DTG 曲线

Fig.4 TG-DTG curve of Mg in N<sub>2</sub>

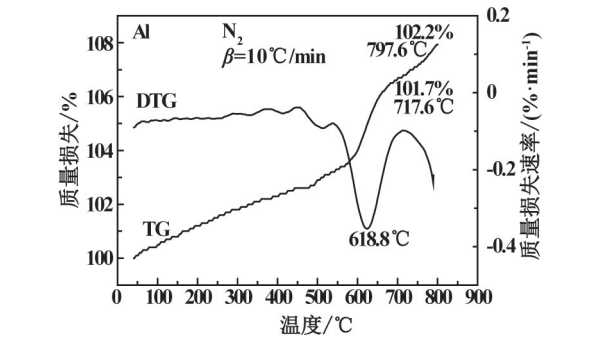


图 5 铝在氮气气氛下的 TG-DTG 曲线

Fig.5 TG-DTG curve of Al in N<sub>2</sub>

金属粉的质量增加阶段(600 ~ 900 ℃)基本为硼粉在氮气气氛下的热重反应,能够反映硼粉在此阶段的反应特性和质量增量。分析表 3 数据,氮气气氛下,在金属粉的质量增加过程中,含 F<sub>2603</sub> 试样中 F<sub>2603</sub> 的分解产物能够与硼粉表面的氧化膜反应,促进金属的氮化作用,使金属的反应程度更高,从而产生更高的质量增量。

2.2 黏结剂对含硼炸药热分解动力学的影响

为了获取热分解反应动力学参数,对上述含不同黏结剂的 4 个含硼炸药试样进行了升温速率为 5、10、15、20 ℃/min 的 TG-DTG 试验。采用 Kissinger 方法对数据进行动力学计算,获得活化能及指前

因子。为了说明黏结剂对含硼炸药体系反应速率的影响,依据阿累尼乌斯方程  $k = Ae^{-E_a/RT}$ ,分别计算了不同温度下 RDX 分解阶段、黏结剂分解阶段、金属粉质量增加阶段的反应速率常数  $k$ (表 4、表 5 和表 6)。

表 4 含硼炸药中 RDX 的分解反应速率常数

Tab.4 Decomposition rate constant of RDX in metallized explosive containing boron

样品	温度范围/℃	$k_{230\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{s}^{-1}$	$k_{250\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{s}^{-1}$
Ⅲ	172.7~284.2	$6.20 \times 10^{-3}$	$3.35 \times 10^{-2}$
Ⅳ	172.7~279.0	$8.17 \times 10^{-3}$	$2.70 \times 10^{-2}$
Ⅴ	172.7~267.6	$5.43 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-2}$
Ⅵ	172.7~279.6	$7.67 \times 10^{-3}$	$2.54 \times 10^{-2}$

表 5 含硼炸药中黏结剂的分解反应速率常数

Tab.5 Decomposition rate constant of binder in metallized explosive containing boron

样品	温度范围/℃	$k_{450\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{s}^{-1}$	$k_{500\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{s}^{-1}$
Ⅲ	435.7~550.9	$9.58 \times 10^{-4}$	$8.33 \times 10^{-3}$
Ⅳ	400.6~533.6	$4.10 \times 10^{-3}$	$5.99 \times 10^{-2}$
Ⅴ	447.4~534.8	$8.58 \times 10^{-4}$	$7.96 \times 10^{-3}$
Ⅵ	395.9~526.9	$4.38 \times 10^{-3}$	$5.41 \times 10^{-2}$

表 6 含硼炸药中金属的分解反应速率常数

Tab.6 Decomposition rate constant of metal in metallized explosive containing boron

样品	温度范围/℃	$k_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{s}^{-1}$	$k_{820\text{ }^{\circ}\text{C}}/\text{s}^{-1}$
Ⅲ	676.2~897.3	$2.66 \times 10^{-3}$	$4.98 \times 10^{-3}$
Ⅳ	729.8~946.3	$1.20 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10^{-3}$
Ⅴ	624.7~942.6	$1.63 \times 10^{-3}$	$3.65 \times 10^{-3}$
Ⅵ	659.1~896.2	$3.87 \times 10^{-4}$	$2.40 \times 10^{-4}$

从表 4 看出,在 RDX 的分解阶段,含 EVA 试样的反应速率常数高于含 F<sub>2603</sub> 试样的反应速率常数。这是由于该阶段 EVA 已经开始部分分解而放热,而 F<sub>2603</sub> 由于熔点较高,仍处于吸热状态,造成 RDX 分解的反应速率常数降低。

从表 5 看出,在黏结剂的分解阶段,含 EVA 试样的反应速率常数仍高于含 F<sub>2603</sub> 试样的反应速率常数;这是由于 F<sub>2603</sub> 黏结剂需要利用自身的分解放热来完成整个分解过程的自加速。因此,与 EVA 黏结剂相比,F<sub>2603</sub> 黏结剂放热量偏低,造成该阶段反应速率常数降低。



从表 6 看出,在金属粉的增重阶段,黏结剂已经完全分解,含  $F_{2603}$  试样的反应速率常数高于含 EVA 试样的反应速率常数。原因推测是  $F_{2603}$  的分解产物中存在活性较强的氟或含氟物质,能够与硼粉表面的氧化膜发生反应,使氧化膜消除,显著提高了硼粉增重反应的速率常数;而含 EVA 试样由于硼粉表面的氧化膜的阻碍作用,增重反应的速率常数偏低。

2.3 含硼炸药的原位红外光谱分析

选择强度适中、比较孤立的、能够较好地表征某基团随温度变化的谱带,通过红外光谱实时跟踪由温度变化引起的物质特征吸收峰的变化,测定物质的微观结构与温度的关系。在一定试验条件下,体系中某些红外特征吸收谱带的逐渐消失以及新增谱带强度的递增,对应于化合物中相关基团的消失与生成。因此,可以根据红外特征吸收峰强度随温度的变化,对体系物质进行反应动力学研究。

图 6 是 RDX 常温和加热条件下的红外光谱图。

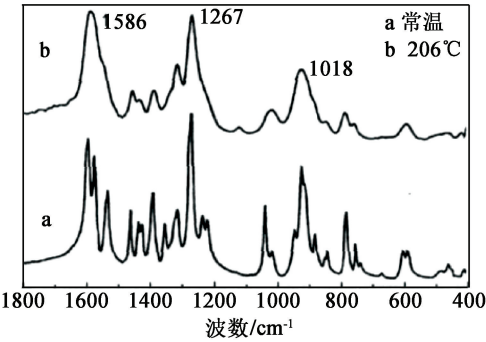


图 6 RDX 常温和加热时的红外光谱图  
Fig. 6 FT-IR of RDX under room temperature and heating

图 6 中:  $1\,593$ 、 $1\,574$ 、 $1\,533\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{NO}_2$  的反对称伸缩振动 ( $\nu_{\text{asNO}_2}$ ), 谱带尖锐且分裂很好;  $1\,593\text{ cm}^{-1}$  是 RDX 的特征吸收谱带, 体系中其他物质在此波段无特征吸收。  $1\,593\text{ cm}^{-1}$  反对称伸缩振动吸收峰的强度变化与 RDX 体系的变化具有相关性。RDX 体系— $\text{NO}_2$  断裂 (即掉硝) 时,  $1\,593\text{ cm}^{-1}$  峰强度降低, 故选择  $1\,593\text{ cm}^{-1}$  谱带研究体系的相变和化学变化, 如图 7 所示。

由图 7 可以看出: 试样 V 中  $\nu_{\text{asNO}_2}$  峰强度发生变化的温度为  $178.6\text{ }^\circ\text{C}$ ; 试样 VI 中  $\nu_{\text{asNO}_2}$  峰强度发生变化的温度为  $211.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。由图 8 可以看出: 试样 III 中  $\nu_{\text{asNO}_2}$  峰强度发生变化的温度为  $191.7\text{ }^\circ\text{C}$ ; 试样 IV 中  $\nu_{\text{asNO}_2}$  峰强度发生变化的温度为  $222.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。无论是含铝硼试样还是含镁硼试样, 以 EVA 为黏结剂的金属化炸药试样中  $\nu_{\text{asNO}_2}$  峰强度发生变化的温度均较以  $F_{2603}$  为黏结剂的试样滞后; 分析是由于含氟黏结剂作用于硼, 使其能够在较低温度下提早

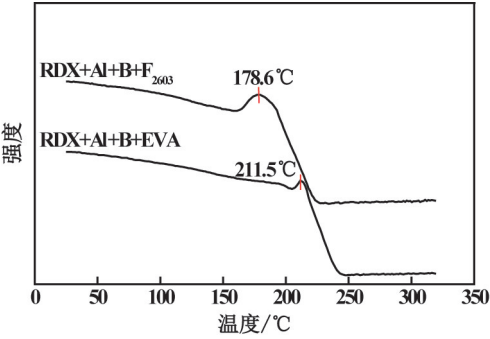


图 7 含铝硼试样中  $\text{NO}_2$  的反对称伸缩振动峰强度与温度关系  
Fig. 7 Relationship between intensity of antisymmetric stretching vibration peak of  $\text{NO}_2$  and temperature of Al-B metallized explosive

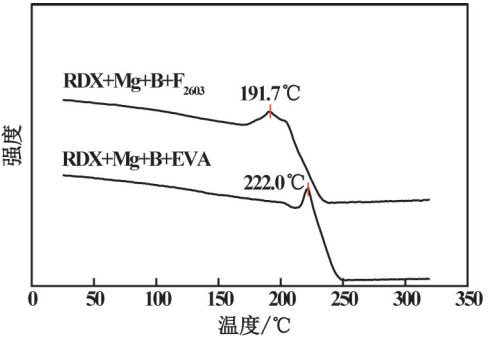


图 8 含镁硼试样中  $\text{NO}_2$  的反对称伸缩振动峰强度与温度关系  
Fig. 8 Relationship between intensity of antisymmetric stretching vibration peak of  $\text{NO}_2$  and temperature of Mg-B metallized explosive

与 RDX 的热分解产物发生反应, 进而提高了炸药体系的整体反应速率和最终反应完全率, 这与 TG/DTG 热分析的试验结果和硼粉增重反应速率的计算结果是一致的。

2.4 含氟黏结剂的热分解产物分析

为了研究含氟黏结剂  $F_{2603}$  的作用机理, 采用热裂解-气相色谱-质谱联用 (Py-GC/MS) 技术分析了  $F_{2603}$  的裂解产物。Py-GC/MS 将样品在裂解器中加热汽化, 裂解形成小分子的化合物和碎片, 经过气相色谱分离进入质谱仪, 电离后形成离子, 分离、检测离子形成质谱图, 解析质谱图鉴定样品的组成。

$F_{2603}$  的裂解温度约为  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , 裂解产物的分析结果见表 7。

表 7 质谱分析部分中性基团							
Tab. 7 Some neutral groups in MS analysis							
$m/z$	19	20	38	51	69	100	119
组成	F	HF	$\text{F}_2$	$\text{CHF}_2$	$\text{CF}_3$	$\text{C}_2\text{F}_4$	$\text{C}_2\text{F}_5$

$F_{2603}$  的裂解产物中含有氟、氟化氢、氟气等组分,这些成分能够与硼粉表面的氧化硼氧化膜发生反应,可能发生的反应<sup>[9]</sup>如  $B_2O_3 + F = BO_2 + OBF$ 、 $HBO + HF = BOF + H_2$  等。这类反应能够减少或消除氧化膜的阻碍作用,加速和促进硼的氮化或氧化,使氮化或氧化的质量增量和反应的完全性得以提高。该分析结果进一步证实了  $F_{2603}$  黏结剂对硼粉反应的促进作用。

3 结论

- 1)TG-DTG 技术对含碳氢黏结剂 EVA 和含氟黏结剂  $F_{2603}$  的铝硼和镁硼金属化炸药的热分解性能研究表明:在一定速率的升温过程中,500 ℃ 至 900 ℃ 的温度范围内,含  $F_{2603}$  试样的质量分数和质量增量均高于含 EVA 试样;金属粉增重阶段,含  $F_{2603}$  试样的反应速率常数也高于含 EVA 试样。
- 2)原位红外光谱对含硼炸药中 RDX 特征基团发生变化的温度分析说明, $F_{2603}$  黏结剂能够使硼粉与 RDX 分解产物发生作用的温度提前,从微观角度说明含氟黏结剂能够促进含硼炸药的整体反应作用。
- 3) $F_{2603}$  热裂解的分析结果表明,其裂解产物能够通过化学反应消除硼表面氧化膜的阻碍,从而促进硼的快速反应,证实了对 TG-DTG 技术和原位红外光谱对含氟黏结剂  $F_{2603}$  作用的推测。
- 4)含氟黏结剂的作用机理,推测是其分解产物中的氟或氟化氢与硼的氧化层发生一系列化学作用,消除了氧化层的阻碍,使单质硼能够获得充分反应,从而提高铝硼、镁硼炸药中硼的反应速率和反应完全率。

参 考 文 献

[1] 黄亚峰,王晓峰,冯晓军. 黑索今基含硼炸药的爆热性能[J]. 含能材料,2011,19(4):363-365.  
HUANG Y F, WANG X F, FENG X J. Detonation heat of boron-contained explosive based on RDX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2011,19(4):363-365.

[2] 封雪松,赵省向,刁小强,等. 含硼金属化炸药水下能量的实验研究[J]. 火炸药学报,2009,32(5):21-24.  
FENG X S,ZHAO S X, DIAO X Q, et al. Experimental

research on underwater energy of explosive containing boron/metal[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009,32(5):21-24.

[3] KOCH E C, KLAPOETKE T. Boron-based high explosives[J]. Propellants Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37(3):335-344.

[4] 谢中元,周霖,王浩,等. 高氯酸铵包覆层对硼粉燃烧性能的影响[J]. 兵工学报,2014,35(2):194-199.  
XLE Z Y, ZHOU L, WANG H, et al. Combustion performance of boron coated with AP[J]. Acta Armamentarii,2014,35(2):194-199.

[5] 陈超,王英红,潘匡志,等. 硼粉热特性研究[J]. 固体火箭技术,2009,32(6):663-666.  
CHEN C,WANG Y H, PAN K Z, et al. Thermal characteristic research of boron[J]. Journal of Solid Rocket Technology,2009,32(6):663-666.

[6] 陈涛,张先瑞,王园园,等. LiF 包覆对硼粉热氧化特性的影响[J]. 含能材料,2013,21(1):57-60.  
CHEN T, ZHANG X R, WANG Y Y, et al. Effect of LiF coating on the thermal oxidation characteristics for boron powder[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013,21(1):57-60.

[7] 任晓宁,邵颖惠,刘子如,等. 硼金属化 RDX 基炸药的热行为[J]. 火炸药学报,2012,35(3):47-51.  
REN X N,SHAO Y H, LIU Z R, et al. Thermal behavior of boron metalized RDX-based explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2012,35(3):47-51.

[8] 徐洪涛,封雪松,田轩,等. 含氟粘结剂对含硼炸药水下爆炸能量的影响[J]. 火工品,2015(4):38-41.  
XU H T, FENG X S, TIAN X, et al. Effect of fluorine-binder on the under-water explosion energy of boron-containing explosive[J]. Initiators & Pyrotechnics,2015(4):38-41.

[9] BROWN R C, KOLB C K, YETTER RA, et al. Kinetics modeling and sensitivity analysis for B/H/O/N/F combustion systems[J]. Combustion and Flame, 1995, 101(3):221-238.

[10] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2008:73-76.  
LIU Z R. Thermal analyses for energetic materials[M]. Beijing:National Defence Industry Press,2008:73-76.

[11] KISSINGER H E. Reaction kinetics in different thermal analysis[J]. Analytical Chemistry,1957,29(11):1702-1706.