

文章编号: 1003-1480 (2022) 05-0041-05

含氟粘结剂对爆炸过程硼粉反应完全性的影响

潘 文, 封雪松, 张 坤

(西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065)

摘 要: 为研究含氟粘结剂对爆炸过程硼粉反应完全性的影响, 首先, 利用酸碱滴定法和 X-射线荧光法, 分别测试了含 F_{2603} 和 EVA 粘结剂的含硼炸药爆炸反应后固体产物中硼元素的含量, 然后, 采用 X-射线衍射法分析了除去 B_2O_3 之后的残渣组分的物质形态, 最后, 通过对 F_{2603} 的固相分解产物进行红外分析, 反推出粘结剂分子断裂分解过程和产物, 并进一步推测了含氟粘结剂对硼粉反应完全性的影响机制。结果表明: 含氟粘结剂能使爆炸过程中硼粉的氧化率提高 20% 左右, 作用机理为含氟粘结剂分解产生的氟化氢、氟元素等物质通过对硼粉氧化膜的消耗, 有效改善了硼粉在爆炸过程中的氧化完全性, 进而提高了含硼炸药爆炸反应的能量释放。

关键词: 含硼炸药; 含氟粘结剂; 氧化膜; 反应完全性

中图分类号: TJ55; TQ560.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.05.009

Effect of Fluorine-containing Binder on the Completeness of Boron Powder Reaction during Explosion

PAN Wen, FENG Xue-song, ZHANG Kun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065)

Abstract: In order to study the effect of fluorine-containing binder on the reaction completeness of boron powder during explosion, the content of boron element in solid products after the explosion reaction of boron-containing explosives containing F_{2603} and EVA binders was tested firstly, by acid-base titration and X-ray fluorescence method respectively. Then, X-ray diffraction method was used to further analyze the form of residue components after removing B_2O_3 . Finally, through the infrared analysis of the solid phase decomposition products of F_{2603} , the fracture decomposition process and products of the binder molecules were deduced, and the influence mechanism of the fluorine-containing binder on the reaction completeness of the boron powder was further speculated. The results show that the fluorine-containing binder can increase the oxidation rate of boron powder by about 20% during the explosion process, and the mechanism of action is that hydrogen fluoride, fluorine and other substances generated by the decomposition of the fluorine-containing binder can effectively improve the oxidation completeness of the boron powder, through the consumption of the oxide film of the boron powder, thereby improving the energy release of the explosive reaction of the boron-containing explosive.

Key words: Boron-containing explosive; Fluoride-containing binder; Oxide film; Completeness of reaction

在炸药配方中加入高热值金属能够显著提升炸药的爆轰性能^[1-3], 铝粉、硼粉等是常用的高热值可燃剂, 相比于其他金属, 硼粉的燃烧热值最高, 因此, 近年来国内外学者对硼粉在炸药中的应用做了大量研究。封雪松等^[4]研究了含硼铝、硼镁等合金的炸药

水下能量变化规律, 探索了硼粉在金属化炸药中应用的可行性。黄亚峰等^[5-6]研究发现在 RDX 中添加硼粉能够提高炸药的爆热和做功能力。Makhov 等^[7]的研究结果表明硼粉能够显著提高炸药的爆热。Stiel 等^[8]研究发现硼粉的加入提升了炸药的爆轰性能, 但当硼

收稿日期: 2022-03-03

作者简介: 潘文 (1987-), 男, 工程师, 从事炸药爆轰性能测试研究。

粉含量较高时,硼会生成氮化硼和碳化硼等副产物,影响了爆炸总能量。王浩等^[9]研究了含硼和含铝炸药的水下能量,结果表明含硼的 DNTF 基炸药水下能量最高可达到 2.10 倍 TNT 当量,含铝的 DNTF 基炸药的水下能量随铝含量的增加呈上升趋势,其最大值可达到 2.67 倍 TNT 当量,表明硼粉的高性能优势没有完全发挥出来,主要原因是硼粉在爆炸反应过程中氧化反应速率低、生成中间产物多、反应完全性较低。因此,在炸药爆轰的短暂时间范围内,提高硼粉的反应完全性对于含硼炸药能量的提高具有重要意义。

研究表明粘结剂对炸药中金属燃料的反应及炸药的能量释放会产生一定的影响^[10-11],本研究选用 F₂₃₀₆ 和 EVA 2 种不同粘结剂制备了 RDX 基含硼炸药配方,利用化学分析法分别测试了 2 种含硼炸药爆炸后的硼粉反应完全性,并讨论了粘结剂种类对含硼炸药中硼粉反应完全率的影响机制。

1 实验原理与方法

为了准确研究爆炸过程中硼粉的氧化完全性,将试样 RDX/B/F₂₆₀₃ (75/20/5) 和 RDX/B/EVA (75/20/5) 在爆热弹中进行相同条件下的起爆,然后采集试样爆炸反应后的固体残渣进行分析。根据残渣中各成分化学性质的不同,分别采用酸碱滴定方法和 X-射线荧光法测定其中的总硼含量和三氧化二硼的含量,判断硼粉反应完全性^[12-15]。然后采用 X-射线衍射法定性研究了含硼炸药爆轰残渣硼元素的存在形态,最后采用红外原位法研究含氟粘结剂 F₂₆₀₃ 与硼粉之间的反应过程,并分析反应机制。

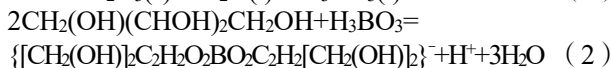
1.1 酸碱滴定法

1.1.1 实验原理

采用酸碱滴定法测定爆轰残渣中的三氧化二硼和硼元素含量。首先将爆轰残渣中的含硼物质转化为硼酸,硼酸是一元弱酸, $K_a=6 \times 10^{-10}$ 。硼酸带有酸性并不是因为它本身能够给出质子,而是由于硼是缺电子原子,它加合了来自 H₂O 分子的 OH⁻ (其中氧原子有孤电子对),而释放出 H⁺ 离子,所以不能用碱直接滴定。而当试样溶液中加入多元醇(如甘露醇)后,

甘露醇与硼酸能化合生成一种离解度远大于硼酸的羟基络合物,硼酸一羟基络合物解析出 H⁺, 此时可用碱直接滴定,反应为 $H^+ + OH^- = H_2O$, 根据此原理进行试样中三氧化二硼及总硼元素的滴定^[16-18]。

主要化学反应如式(1)~(3):



1.1.2 实验方法

测定三氧化二硼含量^[18]:准确称取 0.100 0g 的残渣试样,加入 40 mL 水中,超声波分散 20min,将残渣中的凝团彻底分散开,然后在 50℃温水中浸渍 20 min,冷至室温,用中速滤纸过滤,滤渣在 80℃条件下干燥后待用,接着将滤液倒入 250mL 锥形瓶中;加入适量甘露醇水溶液(3.5g/100mL),继续加入 0.5 mL 酚酞指示剂,最后用标准 NaOH 溶液(浓度为 0.096 1mol/L)滴定至红色,30s 不褪色即为反应终点。同样条件下做空白实验。

测定总硼元素含量^[16]:首先将硼及其化合物溶解转化为硼酸,取 0.4g 爆轰残渣置于反应器,加硫酸-硝酸混合酸将其溶解,加热回流至试样完全溶解,待溶液冷至室温后,移入 250mL 容量瓶中定容,然后进行硼元素滴定。取 50.00mL 上述溶液于 250mL 锥形瓶中,并加入 0.5mL 混合指示剂,分别用 10mol/L、0.1mol/L 的 NaOH 溶液调至灰蓝色,然后用 0.1mol/L 的 HNO₃ 调至刚出现红色为滴定起点,接着加入甘露醇,用 0.1mol/L 的 NaOH 溶液滴定至浅紫色,30s 不褪色即为反应终点。同样条件下做空白实验。

1.2 X-射线荧光法

1.2.1 实验原理

X-射线荧光分析原理是用 X 射线光管产生的 X 射线,将样品中各元素原子的内层电子轰击到无穷远,内层产生空穴、外层电子向内层空穴跃迁产生特征 X 射线。不同元素的特征 X 射线的波长不同,通过测量特征 X 射线的波长可进行定性分析,根据特征 X 射线的能量可进行定量分析。

1.2.2 实验方法

由于药柱在陶瓷罐内进行爆轰,造成了爆轰固体

产物中含有大量陶瓷罐的残渣,故先对陶瓷罐粉末进行 X-射线荧光分析,然后收集试样爆轰固体产物,并进行 X-射线荧光分析。所采用的仪器为德国 Bruker 公司生产的 S4 PioneerX 荧光光谱仪。

1.3 X-射线衍射实验

1.3.1 实验原理

通过晶体在已知波长 X-射线下发生的衍射现象,可以得到晶体的衍射角和相对衍射强度,然后将得到的数据与计算机 JCPDS 卡中已有晶体的衍射数据相对比,就可以确定晶体物质的种类,同时还可以得到各种物质的相对质量含量。

1.3.2 实验方法

将试样“RDX/B/F₂₆₀₃ (75/20/5)”化学滴定分析后的固体残渣进行收集,采用 X-射线衍射实验法分析除去 B₂O₃ 之后的残渣组分物质形态。本次实验所用的 X-衍射仪器型号为 D/MAX2 400, X-射线的波长为 1.54nm。

1.4 原位红外实验

1.4.1 实验原理

通过实时监测材料物质基团的特征红外光谱,判断物质基团消失时间以及新物质基团产生的时间,来研究材料本身、材料与材料之间的反应特性。

1.4.2 实验方法

将 F₂₆₀₃ 粘结剂用丙酮溶剂溶解后,铺展于玻璃片表面,制备成薄膜。然后在加热池中对薄膜进行加热实验,温度区间为 25~460℃,在升温过程中,通过对薄膜的固相分解产物进行红外分析,反推出粘结剂分子的断裂分解过程和产物。本次实验所用的仪器为美国 Thermo-fisher 公司 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 酸碱滴定结果分析

收集试样 RDX/B/F₂₆₀₃ (75/20/5) 和试样 RDX/B/EVA (75/20/5) 的爆轰残渣,在相同实验条件下分别对 2 种残渣进行 3 次滴定分析,计算残渣中三氧化二硼的含量和总硼元素含量,并计算被氧化的硼元素

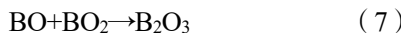
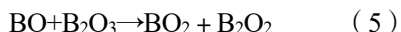
质量占总硼元素质量的百分比,推算出 2 种配方中硼粉的氧化率分别为 38.292 5%和 17.397 4%,具体结果见表 1。

表 1 含硼试样爆轰残渣的化学滴定分析

Tab.1 Chemical titration analysis of detonation residue of sample containing boron

试样组分	$n_{B_2O_3 \text{ 中硼}}$ /mol	n_B /mol	硼的氧化率 /%
RDX/B/F ₂₆₀₃ (75/20/5)	0.000 059×2	0.000 336	35.119 0
	0.000 060×2	0.000 278	43.165 5
	0.000 058×2	0.000 317	36.593 1
平均值	-	-	38.292 5
RDX/B/EVA (75/20/5)	0.000 036×2	0.000 418	17.224 9
	0.000 034×2	0.000 394	17.258 9
	0.000 034×2	0.000 384	17.708 3
平均值	-	-	17.397 4

由表 1 可以看出,试样 RDX/B/F₂₆₀₃ (75/20/5) 硼粉的氧化率比试样 RDX/B/EVA (75/20/5) 硼粉的氧化率高 20%左右,证实了含氟粘结剂的加入能够提高炸药中硼粉的氧化完全性,进而能够提高炸药的爆轰热。在硼氧化过程中存在着式(4)~(9)的反应^[19],可以看出硼粉被氧化过程相当复杂。炸药爆轰过程产生的高温高压的环境条件有利于硼粉的氧化和燃烧,但爆轰反应速度快、时间短,不能迅速破坏硼粉表面的氧化膜,而含氟元素腐蚀性强,加入的含氟粘结剂能够在高温下快速与硼表面的氧化物反应,使得活泼的单质硼暴露出来,进而提升了氧化率。



2.2 X-射线荧光实验结果分析

由于药柱置于陶瓷罐内进行爆轰,造成爆轰固体产物中含大量陶瓷罐残渣,故先对陶瓷罐粉末进行了 X-射线荧光分析,分析结果见表 2。由表 2 可知,陶瓷罐所含主要元素按含量从高到低依次为:O 元素、Si 元素、Al 元素、K 元素等,可以推测陶瓷罐组分主要由 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等金属氧化物组成,但不含 N、C 和 F,因此该方法的分析结果不会造成干扰。

表2 陶瓷罐所含元素及其含量

Tab.2 Elements and content in ceramic pots						
元素名称	O	Si	Al	K	Na	Mg
w/%	51.3	31.6	12.2	2.79	0.557	0.206
元素名称	Ca	Ti	Fe	P	Cr	Zr
w/%	0.241	0.328	0.699	0.016	0.048	0.010

然后将试样 RDX/B/F₂₆₀₃ (75/20/5) 置于陶瓷罐中, 在相同条件下爆轰, 收集爆轰固体产物, 并进行 X-射线荧光分析, 结果见表 3。

表3 含单纯硼粉试样爆轰固体产物所含元素及其含量 (%)

Tab.3 Elements and contents in detonation solid products of sample containing pure boron powder

试样	元素				
	B	C	N	O	F
RDX/B/F ₂₆₀₃	7.28	-	1.18	49.9	1.36

由表 3 的测试结果可以推测, 含氟物质部分与瓷罐中氧化铝等金属氧化物发生了反应, 使 F 元素部分存留于固体产物中。因为药柱重量约为 25g, 而陶瓷罐重量约为 124g, 那么在进行爆轰固体产物元素及其含量分析时, 必须考虑陶瓷罐中的元素及其含量。排除陶瓷罐微量金属元素的影响后, 推测部分含氟物质也能够与硼粉表面的硼氧化物发生作用, 生成气态硼氟化产物, 加快了硼粉后续氧化反应。

2.3 X-射线衍射实验结果分析

为了进一步确定残渣中含硼元素物质种类, 进行了残渣 X-射线衍射分析。将 RDX/B/F₂₆₀₃ (75/20/5) 化学滴定分析后的固体残渣收集起来, 通过 X-射线衍射实验分析了除去 B₂O₃ 之后残渣的组分物质形态, 实验结果见表 4。

表4 炸药爆轰后固体产物的 X-射线衍射实验结果

Tab.4 X-ray diffraction experimental results of solid products after explosive detonation

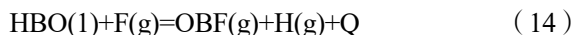
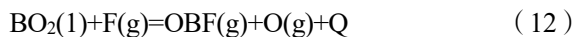
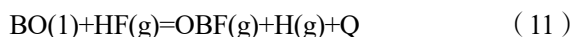
序号	化学结构式	w/%
1	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	8.99
2	SiO ₂	31.69
3	B	28.94

X-射线衍射实验结果表明残渣中含有单质 B, 说明了爆轰过程中硼粉未完全反应。硅酸铝(Al₆Si₂O₁₃)的存在是因为药柱外面用陶瓷中的大量 SiO₂ 和少量 Al₂O₃ 高温下反应生成。另外, 由于氮化硼与硅酸铝的衍射数据重合, 并且产物中也未检测到氮化硼的生成, 因此可以推断氮化硼几乎不存在。

2.4 原位红外实验结果分析

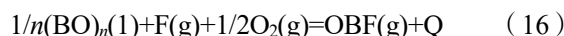
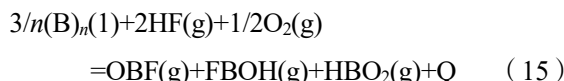
在 F₂₆₀₃ 薄膜加热完毕后, 对固相分解产物进行了红外分析, 结果显示产物中无 C-F 键存在。根据 F₂₆₀₃ 的结构式[(CF₂-CFCF₃)_{0.2}-(CF₂-CH₂)_{0.8}]_n, 推测其

在加热过程中以氟化氢形式脱离, 或者是碳氟键断裂为氟原子或氟离子, 产生了含氟氧化性基团。另外, F₂₆₀₃ 的裂解产物中含有 F、HF、F₂ 等组分, 能够与 B 粉表面的 B₂O₃ 氧化膜发生作用, 从而减少或消除氧化膜的阻碍, 加速硼粉的氧化, 因此硼粉的氧化率得以提高。该分析结果进一步证实了粘结剂 F₂₆₀₃ 的有效作用, 其作用机理如下: 在硼粉被点燃过程中, 含氟粘结剂的分解产物 F 元素和 HF 能够进行式 (10)~(14) 的放热反应, 从而显著加速硼粉的点火^[19-20]。



加入含氟粘结剂能够快速有效地消除硼粉表面氧化膜的阻隔, 提高硼粉的反应速率和最终的氧化率。研究表明, 对 3μm 的小颗粒来说, F 或 HF 的加入大大加速了硼粉氧化膜的汽化, 但对 34.5μm 的大颗粒来说, 影响较小; 这是由于氧化层的生成与消耗存在竞争关系, 粒径小氧化层再生的几率显著降低。

另有研究认为, 氟化氢及氟通过式 (15)~(16) 反应消耗氧化层^[21]:



总之, 含氟粘结剂分解产生的氟化氢及氟等物质, 通过对硼粉氧化膜的消耗反应, 能够有效改善硼粉的氧化完全性, 进而提高含硼炸药爆炸反应的能量释放。

3 结论

(1) 含 EVA 和 F₂₆₀₃ 粘结剂的含硼炸药爆轰固体产物的化学分析表明, 与碳氢类粘结剂相比, 使用含氟粘结剂能够提高硼粉的氧化率, 即提高硼粉的氧化完全性。

(2) 以 X-射线衍射和 X-射线荧光方法分析 F₂₆₀₃ 为粘结剂的含硼炸药爆轰固体产物, 结果表明含

有单质硼和硼化合物。根据实验结果推测,含氟粘结剂的分解产物能够与金属氧化物和含硼化合物发生作用,生成固态含氟化合物。

(3) 含氟粘结剂提高硼粉的氧化完全性的作用机理为:含氟粘结剂分解产生的氟化氢等物质,通过对硼粉氧化膜的消耗反应,能够有效改善硼粉的氧化完全性,进而提高含硼炸药爆炸反应的能量释放。

参考文献:

- [1] 王晓峰.军用混合炸药的发展趋势[J].火炸药学报,2011, 34 (4): 1-4.
- [2] W A Trzciński, S Cudziło, L. Szymańczyk. Studies of detonation characteristics of aluminum enriched RDX compositions[J]. Propellants Explosive Pyrotech, 2007(35): 392-400.
- [3] JIANG Fan, WANG Xiao-feng, HUANG Ya-feng, et al. Effect of particle gradation of aluminum on the explosion field pressure and temperature of RDX-based explosives in vacuum and air atmosphere[J]. Defence Technology, 2019(15):844-852.
- [4] 封雪松,赵省向,刁小强,等.含硼金属炸药水下能量的实验研究[J].火炸药学报, 2009, 32(5): 21-24.
- [5] 黄亚峰,王晓峰,赵东奎. RDX 基含硼炸药的能量特性[J].火炸药学报, 2015, 38(2): 39-41,49.
- [6] 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.
- [7] Makhov M. Explosion heat of boron-containing explosive compositions [C]// Proc 35th Intern A nnu al Confer of ICT. Karlsruhe: ICT, 2004.
- [8] Stiel I, Baker E L, Capellos C. Jaguar procedures for detonation behavior of explosives containing boron [J]. Shock Compression of Condensed Matter, 2009(1 195): 448-451.
- [9] 王浩,王亲会,金大勇,等. DNTF 基含硼和含铝炸药的水下能量[J].火炸药学报, 2007(6): 38-40.
- [10] 钟华杰.不同材料对 RDX 表面包覆的研究[D]. 南京: 南京理工大学,2013.
- [11] 赵超.高能钝感混合炸药的研究进展及发展趋势[J].兵工自动化,2013,32(1):67-70.
- [12] XING Xi, LI Shu-fen. Generation of BN in the combustion residue of boron-containing propellant[J]. Energetic Materials, 2003, 21(2): 63-72.
- [13] 武汉大学分析化学[M]. 北京:高等教育出版社,2003.
- [14] 曹喜焕.硼粉中总硼含量的测定[J].推进技术,1996, 17(5): 80-83.
- [15] 李疏芬,金荣超.含金属固体推进剂燃烧残渣的成分分析[J].推进技术, 1996, 17(1): 83-88.
- [16] 庞维强, 张教强. 硼粉的包覆及含包覆硼推进剂燃烧残渣成分分析[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(3): 204-207.
- [17] 吴婉娥, 毛根旺. 镁铝金属粉对含硼富燃推进剂燃烧性能及硼氧化效率的影响[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 458-460.
- [18] 张琼方.超细硼粉的表面包覆研究[D].西安:西北工业大学, 2001.
- [19] Martin J, Spalding Herman Krier, et al. Chemical kinetics of boron combustion in high pressure Ar/F/O₂ mixtures [R]. AIAA-98-3823,1998.
- [20] Yetter R A, Dryer F L, Rabitz H, et al. Effect of fluorine on the gasification rate of liquid boron oxide droplets [J]. Combustion and Flame, 1998, 112(3): 387-403.
- [21] Brown R C, Kolb C K .Kinetics modeling and sensitivity analysis for B/H/O/N/F combustion systems[J]. Combustion and Flame, 1995, 101(3): 221-23.