

文章编号:1006-9941(2022)01-0064-06

十氢十硼酸双四乙基铵在冲击作用下的反应特性

牛余雷,姜帆,薛乐星,冯晓军,南海,王晓峰

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要: 为研究十氢十硼酸双四乙基铵($(C_2H_5)_4N]_2B_{10}H_{10}$, BHN-10)在爆炸冲击作用下的反应特性,采用电爆炸等离子体冲击和炸药爆炸冲击两种方法,对BHN-10在冲击作用下的反应历程及分解产物进行了研究。结果表明,BHN-10在电爆炸等离子体冲击下的气体分解产物为碳烷烃、烯烃、炔烃等有机可燃气体。BHN-10对于炸药爆炸冲击作用具有较好的安定性,25 GPa以上炸药爆炸冲击波无法使BHN-10燃料发生分解,爆炸热作用是BHN-10发生反应的主要因素。BHN-10在炸药爆炸冲击下,8 ms后发生燃烧反应,燃烧反应从中心位置出现,持续时间达到200 ms以上。HMX与BHN-10的混合物,在爆炸冲击作用下火球的扩散速度加快,燃烧时间与BHN-10燃料相当。

关键词: 爆炸力学,十氢十硼酸双四乙基铵(BHN-10);爆炸冲击;分解反应;分解产物

中图分类号: TJ55; O69; O52

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021083

1 引言

多面体硼氢化物具有闭型笼状结构,主要由碳硼烷衍生物和离子型硼氢酸盐两类,其中离子型硼氢酸盐化合物,具有较高热值和燃速,是一类重要的火炸药添加剂,被国内外研究人员广泛关注^[1-5]。在众多离子型硼氢酸盐化合物之中,以具有三角面型多面体结构的十氢十硼酸双四乙基铵(BHN-10)最具代表性,它是一种高热值燃料,具有含氮量高、生成焓高、性能稳定、毒性小等诸多优点^[6],燃烧热可达 $53.1 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[7],高于铝的 $30.5 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,是一种具有应用前景的火炸药添加剂。

近年来,研究人员已在BHN-10的合成、热分解及反应动力学、安定性、及其与火炸药组分的相容性和燃烧性能等方面开展了大量工作,薛云娜等^[7-8]采用硼氢酸盐热解法合成了BHN-10,对其热分解机理和动力

学进行了研究,并通过离子交换制备了六种新型的十氢十硼酸盐,研究了含氮杂环阳离子对十氢十硼酸盐热稳定性的影响;庞维强等^[9]用差示扫描量热(DSC)和热重分析-差示扫描量热仪联用(TG-DSC)方法研究了BHN-10的热行为及其与火炸药主要组分的相容性,表明BHN-10与HMX、RDX、铝粉等组分均相容,可用于推进剂和混合炸药的配方;Li^[12]等采用激光点火系统研究了BHN-10在空气中的点火和燃烧行为,得到了材料的点火延迟时间和点火能量,发现其在空气中的燃烧分为挥发性热分解产物的不完全燃烧、熔融脱氢骨架的喷射和燃烧三个过程;姜帆等^[10-11]对BHN-10的热分解特性和冲击作用下的安定性进行了研究,表征了BHN-10在冲击作用下的安定性和分解的气相、固相产物。但由于测试方法的限制,该研究对气体产物的分析忽略了小分子产物,不能全面反映BHN-10在冲击作用下分解气体产物组成,另外,也未涉及到最常用的爆炸冲击作用(即炸药爆炸冲击)下的反应特性,而这方面的性能对燃料在高能炸药中的应用至关重要。

为此,本工作以BHN-10为对象,采用电爆炸等离子体冲击和炸药爆炸冲击两种方法,对BHN-10在冲击作用下的反应历程及分解产物进行研究,为其在高能炸药中的应用提供参考。

收稿日期:2021-04-12;修回日期:2021-10-26

网络出版日期:2021-11-01

基金项目:国防科工局稳定支持项目

作者简介:牛余雷(1983-),男,高级工程师,主要从事混合炸药设计与性能研究。e-mail:nyl521@163.com

通信联系人:王晓峰(1967-),男,研究员,主要从事混合炸药技术研究。e-mail:wangxf_204@163.com

引用本文:牛余雷,姜帆,薛乐星,等.十氢十硼酸双四乙基铵在冲击作用下的反应特性[J].含能材料,2022,30(1):64-69.

NIU Yu-lei, JIANG Fan, XUE Le-xing, et al. Reaction Characteristics of Tetraethylammonium Decahydrodecaborate Under Shock[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(1):64-69.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

十氢十硼酸双四乙基铵,纯度大于99.5%,中粒径90 μm,西安近代化学研究所;奥克托今(HMX),纯度大于99.5%,中粒径125 μm,甘肃银光化学工业集团有限公司;氟化锂(LiF),纯度98.5%,中粒径80 μm,天津光复精细化工研究所;JH-14C传爆药柱,圆柱形,直径为20 mm,质量为20 g,密度为1.68 g·cm⁻³,西安近代化学研究所;气体采样袋(容积1 L),大连海德科技有限公司。

Nexus 870型傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo-Fisher公司;Fastcam sa1.1型高速摄像机,日本photron公司。

2.2 实验过程

2.2.1 电爆炸冲击实验

将5 g燃料粉末装填于陶瓷壳内,将Ni-Cr丝穿过燃料中心位置,使用20 kV高压激发Ni-Cr金属丝发生电爆炸,产生等离子体冲击被试样品,采集气体产物,研究BHN-10在N₂和空气中电爆炸冲击下的分解反应情况。电爆炸冲击实验装置结构如图1所示,Ni-Cr金属丝的Ni和Cr的质量比为80:20,尺寸为Φ0.3 mm×100 mm,通过控制金属丝长度、直径、加载电压保持不变,使金属丝在电爆炸时释放出相同的能量。Lee^[13]通过水下爆炸桥丝实验,计算得出水中电爆炸等离子体产生的冲击波峰值压力可以达到1.5 GPa;伍俊英^[14]采用辐射高温计测量金属桥丝电爆炸等离子体黑体辐射温度范围在2.3×10⁴~3.5×10⁴ K,升温速率超过10¹⁰ K·s⁻¹。薛乐星^[15]研究了电爆炸等离子体的起爆能力,可以可

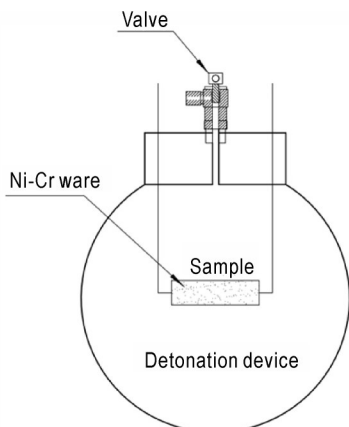


图1 电爆炸冲击实验装置示意图

Fig.1 Electrically exploded shock test device

靠起爆HMX、RDX等含能材料,以及LLM-105、FOX-7等不敏感含能材料,因此,使用金属丝电爆炸可作为研究燃料在高压和瞬时高温下分解反应的实验方法。

采用傅里叶红外光谱仪对气体产物进行分析,确定气体产物成分,傅里叶红外光谱仪的分析波段为500~4000 cm⁻¹,分辨率为0.1 cm⁻¹,采集频率为95 file/s。

2.2.2 炸药爆炸冲击实验

将燃料粉末装填到纸质壳体中,纸板厚度0.2 mm,内径Φ55 mm,高度80 mm,采用JH-14C炸药柱作为爆炸冲击装药,放置于燃料中心,实验样品结构如图2所示,其中2#样品在JH-14C炸药柱表面添加1 mm厚聚烯烃包覆层,其余样品均为JH-14C炸药柱直接接触燃料,4#样品中BHN-10和HMX的质量比为1:1,样品具体参数如表1所示。采用8号电雷管引爆JH-14C炸药柱,采用高速摄像机记录燃料在炸药爆炸冲击下的分散和反应过程,频率为5000 f·s⁻¹。

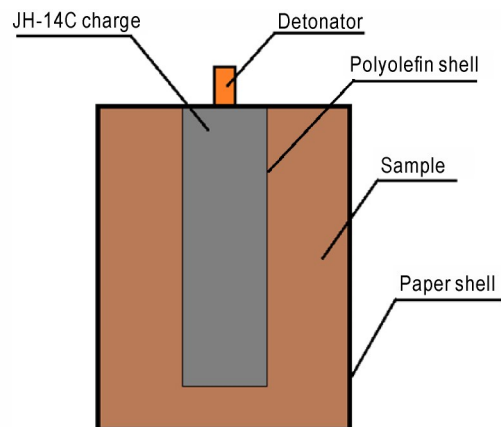


图2 炸药爆炸冲击实验装置示意图

Fig.2 Explosive blast shock test device

表1 炸药爆炸冲击样品参数

Table 1 Parameters of samples under explosive blast shock

No.	sample	m/g	ρ/g·cm ⁻³
1#	LiF	105	1.0
2#	BHN-10(1 mm shell)	101	0.5
3#	BHN-10	103	0.5
4#	BHN-10/HMX	102	0.8

3 结果与讨论

3.1 电爆炸冲击下的反应特性

BHN-10在电爆炸冲击作用下的气体产物红外谱图如图3所示。由图3可见,在氮气气氛下具有红外

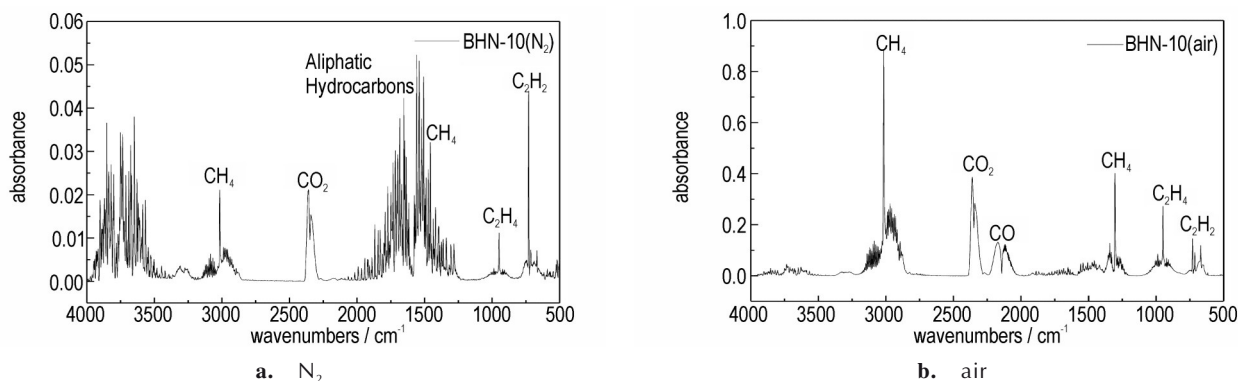


图3 BHN-10电爆炸冲击下的气体产物红外光谱

Fig.3 IR spectrum of gaseous products of BHN-10 under electrically exploded plasma shock

活性的气体产物为 CH_4 、 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_2 等气体,有 CO_2 可能是在采气过程中有微量的空气混入;在空气气氛下具有红外活性的气体产物为 CH_4 、 CO_2 、 CO 、 C_2H_4 、 C_2H_2 等。

实验结果表明,电爆炸可使BHN-10燃料发生分解反应并产生可燃性气体。姜帆^[11]采用同步热分析-红外质谱联用方法研究表明,BHN-10热分解过程气相产物主要由氢气、乙烯、乙烷和氨气组成,而在电爆炸冲击作用下,BHN-10的分解过程与热分解过程不同,其分解产物更加复杂多样,虽然两个过程中产物差异较大,但都含有大量可燃气体,这些气体产物在合适的条件下能够与环境中的氧进一步发生反应。

3.2 炸药爆炸冲击下的反应特性

1#和2#样品炸药爆炸冲击实验过程如图4和图5所示。由图4和图5可见,2#样品在炸药爆炸冲击下的分散现象与1#样品(LiF)相同,说明BHN-10未能被爆炸冲击波直接引发反应,这是因为2#样品在JH-14C药柱表面添加了1 mm厚聚烯烃包覆层,冲击波经过聚烯烃包覆层会有略有衰减,隔绝了爆炸产物对燃料的直接作用。使用ANSYS/AUTODYN软件计算得到实验中样品受到的冲击载荷大于25 GPa(李硕^[16]等通过实验和计算得到的JH-14C的爆压约为27 GPa),这说明在25 GPa以上的冲击波作用下,BHN-10未发生反应,不具有爆炸性。

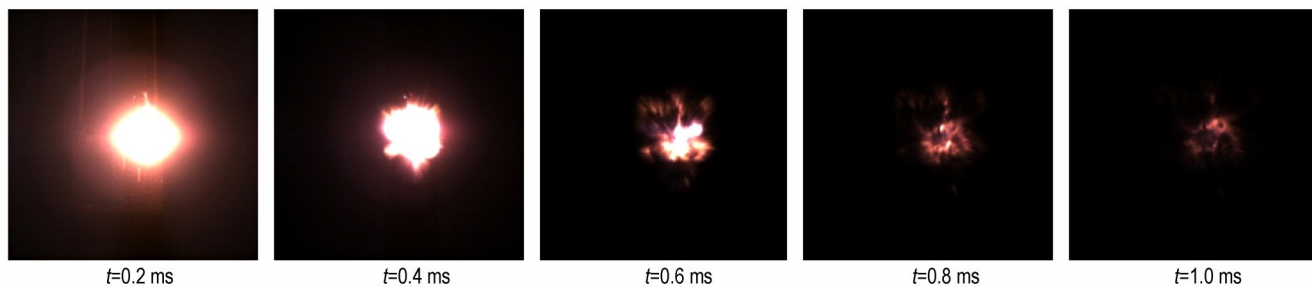


图4 LiF(1#)爆炸冲击分散过程

Fig.4 Dispersion process of LiF (1#) under blast shock

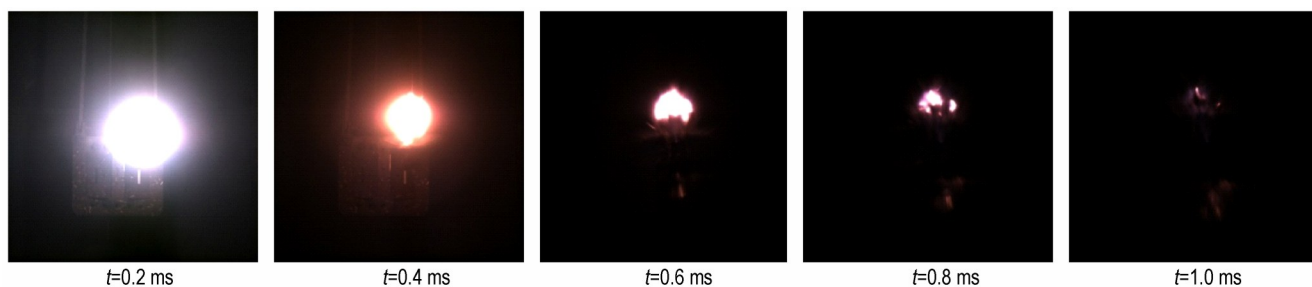


图5 BHN-10(2#)(1mm聚烯烃包覆层)爆炸冲击分散燃烧过程

Fig.5 Dispersion and combustion process of BHN-10 (2#, 1 mm polyolefin shell) under blast shock

3#样品在炸药爆炸冲击下反应过程如图6所示,前1 ms时间内,实验现象与1#、2#样品基本相同,主要是中心JH-14C炸药爆轰后产物的燃烧过程,在1 ms内JH-14C炸药产物反应结束,1~8 ms时间内无发光现象,8 ms开始,在中心位置开始发生燃烧,并迅速扩展,初始阶段火焰边缘呈橙红色,中心区域亮度逐

渐增加,13 ms开始火焰边缘颜色由橘红色逐渐转变为紫色,火焰边缘能够观察到明显的烟雾,在18.4~150 ms之间整个视场处于过度曝光状态,燃烧持续时间超过200 ms。根据照片视场与拍摄范围的比例关系,计算得到在10~18 ms,火焰边缘扩展的平均速度约为 $140 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

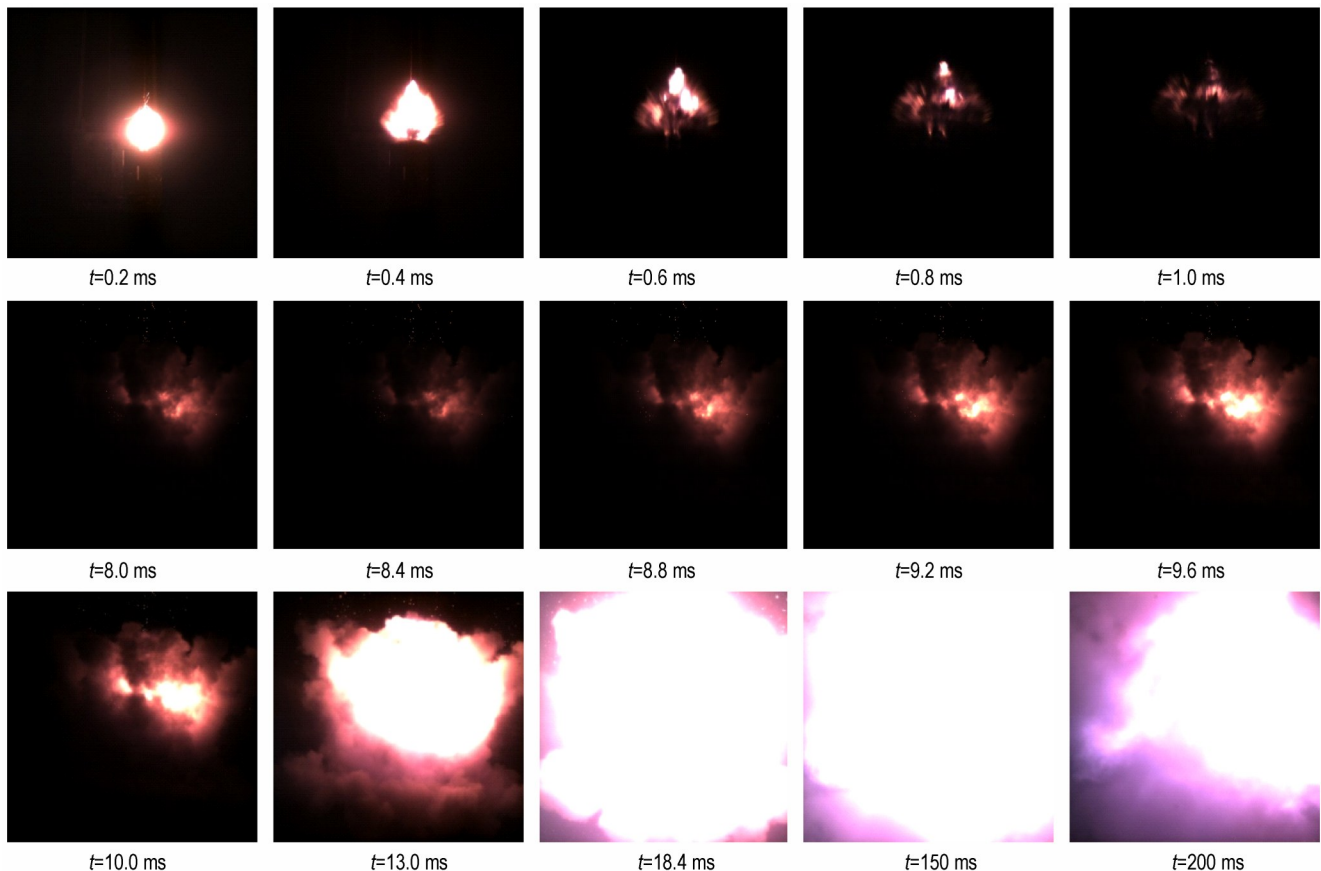


图6 BHN-10(3#)爆炸冲击分散燃烧过程

Fig.6 Dispersion and combustion process of BHN-10 (3#) under blast shock

2#、3#样品的实验结果表明,在隔绝爆炸产物的情况下,冲击波不能引发BHN-10发生分解反应,而当BHN-10与炸药直接接触时,BHN-10在炸药爆炸冲击下发生燃烧,说明爆炸产生的热能是使BHN-10反应的主要因素。BHN-10在炸药爆炸冲击作用下的反应历程可分为三个阶段:首先是炸药爆轰和BHN-10颗粒飞散阶段,在JH-14C炸药爆炸冲击波和产物膨胀共同作用下,BHN-10颗粒向四周飞散;其次是BHN-10颗粒的点火阶段,飞散过程中,靠近爆轰产物的BHN-10颗粒在热的作用下发生分解,产生了 CH_4 、 C_2H_4 等可燃气体并被点燃,由于热传导需要足够长的时间,因此,BHN-10在炸药爆炸冲击下点火存在延滞期,本实验条件下大约为8 ms;最后是BHN-10的燃

烧阶段,点火后燃面快速向着四周扩散,最终使全部燃料发生反应,该阶段可持续200 ms以上。

4#样品在炸药爆炸冲击下反应过程如图7所示,由于在JH-14C炸药爆轰的同时,HMX即开始发生反应,因此与3#样品不同,没有出现点火延时现象,初始阶段(0.4 ms以内)火球的扩散速度更快,0.2 ms时火焰边缘颜色为橙红色,0.4 ms时刻火焰边缘颜色变为紫色。根据照片视场与拍摄范围的比例关系,计算得到在1.0~1.6 ms,火焰边缘扩展的平均速度约为 $110 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,在6~180 ms整个视场处于过度曝光状态,火焰边缘能够观察到明显的烟雾,燃烧持续时间超过200 ms。实验结果表明,通过添加可燃组分(HMX)可以改变BHN-10颗粒在爆炸冲击作用下的反应现象。

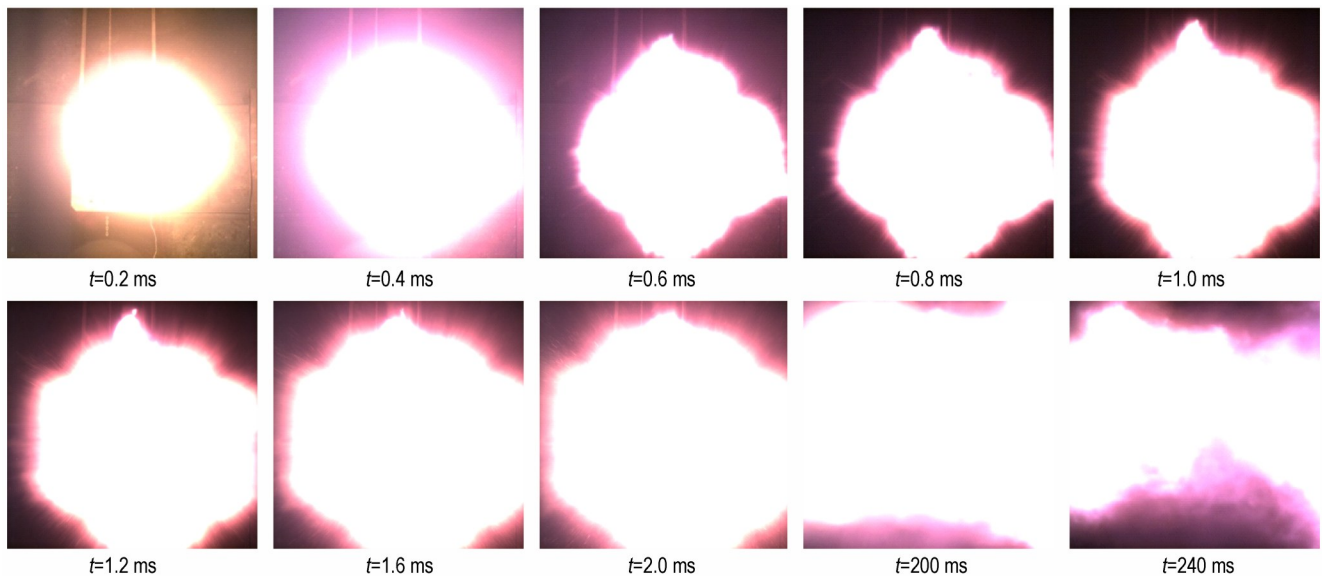


图7 HMX/BHN-10(4[#])混合物爆炸冲击分散燃烧过程

Fig.7 Dispersion and combustion process of BBHN-10/HMX mixture (4[#]) under blast shock

4 结论

(1) BHN-10 燃料在电爆炸冲击下分解的气体产物为碳烷烃、烯烃、炔烃等有机可燃气体。

(2) 炸药爆炸冲击波(25 GPa 以上)不能使 BHN-10 燃料发生分解,爆炸产生的热能是使其反应的主要因素。

(3) BHN-10 在炸药爆炸冲击下,一定延滞期(本实验条件下约 8 ms)后发生燃烧,燃烧反应从中心位置出现,同时可以观察到白色的固体烟雾向四周方向扩散,逐渐点燃使得火球快速扩散,扩散平均速度约为 $140 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,持续时间达到 200 ms 以上。HMX/BHN-10 在爆炸冲击作用下初始阶段(0.4 ms 内)火球的扩散速度加快,燃烧时间与 BHN-10 相当。

参考文献:

- [1] Schroeder M A. Possible chemical mechanisms for boron hydride acceleration of nitramine decomposition: literature review [J]. *Journal of Propulsion & Power*, 2015, 14 (6) : 981-990.
- [2] 单自兴, 绳利丽, 杨荣杰. 二十面体多硼氢 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 阴离子化合物及其在火炸药中的应用研究进展[J]. *火炸药学报*, 2017, 40 (3):1-16.
SHAN Zi-xing, SHENG Li-li, YANG Rong-jie. Research progress icosahedral polyhydroborate $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ anion compounds and their application in propellants and explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3):1-16.
- [3] 王为强, 薛云娜, 杨建明, 等. 高燃速推进剂用硼氢化物的研究进展[J]. *含能材料*, 2012, 20(1):132-136.
WANG Wei-qiang, XUE Yun-na, YANG Jian-ming, et al. Review of boron hydrides used in high burning rate propellant [J]. *Energetic Materials*, 2012, 20(1):132-136.
- [4] 潘欣欣, 黄雪峰, 李胜姬, 等. 十二氢十二硼酸双四乙基铵的点火与燃烧特性[J]. *火炸药学报*, 2019, 42(6):614-620.
PAN Xin-xin, HUAN Xue-feng, LI Sheng-ji, et al. Ignition and combustion characteristics of tetraethylammonium dodecahydrododecaborates [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(6):614-620.
- [5] 聂永, 陈海艳, 苗金玲, 等. 闭式硼烷 $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ 的反应性及其衍生物的应用研究进展[J]. *有机化学*, 2009, 29(6): 822-834.
NIE Yong, CHEN Hai-yan, MIAO Jin-ling, et al. Advances in the chemistry and applications of borane anion closo- $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(6): 822-834.
- [6] 单文刚, 孙铁刚. 碳硼烷衍生物对固体推进剂燃烧性能影响研究[J]. *固体火箭技术*, 1995(3):24-27.
SHAN Wen-gang, SUN Tie-gang. Effects of carborane derivatives on the combustion of solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995(3):24-27.
- [7] 薛云娜, 李娇毅, 郝志军, 等. 高热值多面体硼氢化合物十氢十硼酸双四乙基铵的合成、热分解机理及动力学研究[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(2):375-380.
XUE Yun-na, LI Jiao-yi, HAO Zhi-jun, et al. Synthesis thermal decomposition mechanism and kinetic equation of polyhedral boron hydride compound $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ with high enthalpy combustion [J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2015, 36(2):375-380.
- [8] 薛云娜, 王为强, 李娇毅, 等. 新型多氮杂环阳离子十氢十硼酸盐的合成、表征及热性能[J]. *含能材料*, 2016, 24(3): 274-278.
XUE Yun-na, WANG Wei-qiang, LI Jiao-yi, et al. Synthesis structure characterization and thermal properties of novel cationic polynitrogenheterocycliumdecahydrodecaborates [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3):274-278.
- [9] 庞维强, 薛云娜, 樊学忠, 等. 十氢十硼酸双四乙基铵的热行为及其与推进剂主要组分的相容性[J]. *含能材料*, 2012, 20(3):

- 280-285.
PANG Wei-qiang, XUE Yun-na, FAN Xue-zhong, et al. Thermal behavior of tetraethylammoniumdodecahydrododecaborates (BHN) and its compatibility with main components of propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3):280-285.
- [10] 姜帆, 王晓峰, 牛余雷, 等. 十氢十硼酸双四乙基铵在冲击作用下的安定性[J]. *火炸药学报*, 2019, 42(6):631-636.
JIANG Fan, WANG Xiao-feng, NIU Yu-lei, et al. Thermal decomposition characteristics and kinetic parameters of tetraethylammoniumdodecahydrododecaborate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(6):631-636.
- [11] 姜帆, 王晓峰, 王晓红, 等. 十氢十硼酸双四乙基铵热分解特性及其动力学参数[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(1):57-62.
JIANG Fan, WANG Xiao-feng, WANG Xiao-hong, et al. Stability of BHN-10 under explosion and electric detonation shock waves[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(1):57-62.
- [12] Sheng-ji Li, Xin-xin Pan, Yu-kun Jiang, et al. Ignition and combustion behaviors of high energetic polyhedral boron cluster[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44: 1319-1326.
- [13] Lee E, Bowden M. The effect of post-burst energy on exploding bridgewire output[C]// Biennial APS Conference on Shock Compression of Condensed Matter. 19th Biennial APS Conference on Shock Compression of Condensed Matter, 2017: 040030.
- [14] 伍俊英, 冯长根, 陈朗, 等. 金属电爆炸等离子体辐射温度测量[J]. *战术导弹技术*, 2006(5):31-33.
WU Jun-ying, FENG Chang-gen, CHEN Lang, et al. Plasma radiation temperature measurement of metal explosion[J]. *Tactical Missile Technology*, 2006(5):31-33.
- [15] 薛乐星, 王晓峰, 冯晓军, 等. 单质炸药在等离子体作用下的起爆响应研究[J]. *含能材料*, 2017, 25(1): 69-75.
XUE Le-xing, WANG Xiao-feng, FENG Xiao-jun, et al. Initiation response of explosive compound under action of plasma[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 69-75.
- [16] 李硕, 袁俊明, 刘玉存, 等. 聚黑-14C的传爆装置冲击起爆实验及数值模拟[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(6): 63-68.
LI Shuo, YUAN Jun-ming, LIU Yu-cun, et al. Experiment and numerical simulation of shock initiation of JH-14C detonation device[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(6): 63-68.

Reaction Characteristics of Tetraethylammonium Decahydrodecaborate Under Shock

NIU Yu-lei, JIANG Fan, XUE Le-xing, FENG Xiao-jun, NAN Hai, WANG Xiao-feng

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

Abstract: To obtain the reaction characteristics of tetraethylammonium decahydrodecaborate ($((C_2H_5)_4N)_2B_{10}H_{10}$, BHN-10) under explosion and shock, the reaction pathways and decomposition products of BHN-10 under shock were studied by electrically exploded plasma shock and explosive blast shock. Results show that the gaseous decomposition products of BHN-10 under electrically exploded plasma shock are organic combustible gases, such as carbon alkanes, alkenes, alkynes, and etc. BHN-10 has good stability under explosive blast shock. The shock wave of 25 GPa magnitude generated by explosive blast cannot promote the decomposition of BHN-10, while the explosion heat is a main factor leading to the reaction of BHN-10. The combustion of BHN-10 occurs under explosive blast shock after 8 ms, and the combustion appears from the central position, lasting for more than 200 ms. The mixture of HMX and BHN-10 has an accelerated diffusion speed of fireball under explosive blast shock, and its combustion time is equivalent to that of BHN-10.

Key words: explosion mechanics; tetraethylammonium decahydrodecaborate; blast shock; decomposition reaction; decomposition products

CLC number: TJ55; O69; O52

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021083

(责编:王艳秀)