

文章编号:1006-9941(2022)08-0771-08

Mg(BH₄)₂对典型硝胺炸药热分解性能的影响

杜芳^{1,2},汪慧思^{1,2},卢辉^{1,2},晏嘉伟^{1,2},李毅恒^{1,2},林励云^{1,2},李磊^{1,2},陶博文^{1,2},顾健^{1,2}

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为探索硼氢化镁(Mg(BH₄)₂)对硝胺炸药热稳定性的影响,采用差示扫描量热法(DSC)研究了Mg(BH₄)₂/黑索今(RDX)、Mg(BH₄)₂/奥克托金(HMX)和Mg(BH₄)₂/六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)3种混合物的热分解性能,并采用同步热分析-红外连用技术(TG-FTIR)分析了3种混合物的热分解气相产物。结果表明:Mg(BH₄)₂对3种硝胺炸药的热分解和表观活化能产生了不同的影响,使RDX和CL-20分解放热量分别增加了14.7%和32.1%,HMX的分解放热量减少了45.8%;RDX的表观活化能降低了15.8 kJ·mol⁻¹,HMX和CL-20的表观活化能分别提高了19.7 kJ·mol⁻¹和11.5 kJ·mol⁻¹。Mg(BH₄)₂没有改变3种硝胺炸药的热分解气相产物,其主要产物均为NO₂和N₂O;Mg(BH₄)₂使HMX、RDX热分解产物和含量变化不大,使CL-20出现了明显的水峰,NO₂与N₂O的浓度比值降低了89.2%;表明Mg(BH₄)₂对RDX和CL-20的热分解有促进作用,对HMX热分解有抑制作用。

关键词: Mg(BH₄)₂;硝胺炸药;DSC;热分解;TG-FTIR

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022148

0 引言

对于固体推进剂而言,提高能量水平始终是发展的核心。H₂燃烧时会释放大量能量^[1],将其引入固体推进剂燃烧中,不仅可显著降低燃气的平均分子质量,还可提高固体推进剂的比冲。H₂储存在推进剂组分中,可以有效提升固体推进剂的能量水平。

镁基储氢材料的储氢量大,被认为是具有发展前途的一种材料^[2]。对于推进剂、温压炸药等含能材料而言,镁基储氢材料释氢温度高,热稳定性好,部分镁基储氢材料储氢量高且燃烧热值高,极具有研究价值。镁基储氢材料在燃烧过程中释放出的氢气可以催化推进剂中氧化剂的燃烧,可改善推进剂的点火性能和燃烧效率,近年来已有学者^[3-6]开展了Mg(BH₄)₂、MgH₂、镁基合金等镁基储氢材料在固体推进剂、温压炸药等

中的应用研究。Mg(BH₄)₂理论储氢量为14.9%,热分解温度为315℃,燃烧热高达54.0 kJ·g⁻¹,具有储氢密度高、热值高、污染小、安全可靠等优点^[7-10],在推进剂的燃烧过程中,Mg(BH₄)₂可以在高温下释放氢,参加爆轰反应,释放出大量的热和水蒸汽,引发体系中的硼、镁高热值燃烧剂释放能量,因此是理想的推进剂能量提升新材料。

目前,随着推进剂能量的不断提高,硝胺类炸药六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、奥克托金(HMX)、黑索今(RDX)等用量也越来越大,对固体推进剂性能的影响越来越大,特别是其热分解特性对固体推进剂能量水平的影响尤为重要。因此,为探索Mg(BH₄)₂对CL-20、HMX、RDX的影响,本研究采用差示扫描量热仪(DSC)对Mg(BH₄)₂/CL-20、Mg(BH₄)₂/HMX、Mg(BH₄)₂/RDX 3种混合物的热性能进行了研究,并与CL-20、HMX、RDX分别进行了对比;采用TG-FTIR测试了Mg(BH₄)₂对RDX、HMX、CL-20分解过程的影响,并对其机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Mg(BH₄)₂,湖北航天化学技术研究所,自制;

收稿日期:2022-05-31;修回日期:2022-07-04

网络出版日期:2022-07-18

基金项目:国家自然科学基金资助(21975066,21875061)

作者简介:杜芳(1987-),女,高级工程师,主要从事含能材料的改性及应用技术研究。e-mail:dufang0123@163.com

通信联系人:顾健(1980-),男,研究员,主要从事石墨烯及其新型含能材料的设计与开发应用。e-mail:gujian9804@163.com

引用本文:杜芳,汪慧思,卢辉,等. Mg(BH₄)₂对典型硝胺炸药热分解性能的影响[J]. 含能材料,2022,30(8):771-778.

DU Fang, WANG Hui-si, LU Hui, et al. Effect of Mg(BH₄)₂ on Thermal Decomposition of the Typical Nitramine Explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(8):771-778.

CL-20,工业级,中国兵器工业集团第375厂;HMX:纯度>99%,中国兵器工业集团第575厂;RDX:纯度>99%,中国兵器工业集团第575厂。

1.2 混合物样品制备

以 MgH_2 和三乙胺·硼烷为原材料,采用液相反应法合成 $Mg(BH_4)_2$ ^[11]。将制备的 $Mg(BH_4)_2$ 置于惰性溶剂中,超声分散后再将CL-20、HMX、RDX分别按照质量比1:1加入溶液中,继续超声,确保样品的均匀性,抽滤烘干,分别得到样品 $Mg(BH_4)_2/CL-20$ 、 $Mg(BH_4)_2/HMX$ 、 $Mg(BH_4)_2/RDX$ 的混合物。

1.3 性能测试

采用美国TA公司的SDTQ600型TG-DSC热分析仪对硝胺炸药及其与 $Mg(BH_4)_2$ 混合物样品热分解特性进行研究。测试条件:样品质量约3 mg,精度0.1 μg ,温度范围为室温~500 $^{\circ}C$,升温速率分别为2、5、10、20 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$,气氛为氮气。

采用德国耐驰公司和布鲁克公司的TG 209-TENSOR27型热重-红外联用仪对硝胺炸药及其与 $Mg(BH_4)_2$ 混合物的热分解气相产物进行研究。测试条件:样品重约2 mg;氩气作为保护气和吹扫气,总流量为50 $mL \cdot min^{-1}$;升温速率10 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$;红外检测器为MCT型,分辨率4 cm^{-1} 。测试温度范围为30~500 $^{\circ}C$ 。

2 结果与讨论

2.1 热分解特性研究

为探讨 $Mg(BH_4)_2$ 对硝胺炸药热分解性能的影响,开展了升温速率10 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 下的 $Mg(BH_4)_2$ 的DSC-TG测试,结果如图1所示。由图1a可知, $Mg(BH_4)_2$ 的热分解过程是1个明显的吸热分解过程。由图1b中TG和DTG曲线可知, $Mg(BH_4)_2$ 在286.7 $^{\circ}C$ 至349.3 $^{\circ}C$ 左右失重分解,总失重率为8.01%,且在315.5 $^{\circ}C$ 时,最大失重率1.25 $\% \cdot min^{-1}$ 。根据文献[12]可知, $Mg(BH_4)_2$ 的热分解过程为: $Mg(BH_4)_2 \rightarrow MgH_2 + 2B + 3H_2 \rightarrow Mg + 2B + 4H_2 \rightarrow MgB_2 + 4H_2$ 。说明升温至500 $^{\circ}C$ 时, $Mg(BH_4)_2$ 发生了部分分解,分解产物为氢化镁、硼和氢气。

RDX、HMX和CL-20的热分解特性主要表现在150~350 $^{\circ}C$ 范围内^[13-17],因此,研究 $Mg(BH_4)_2$ 对3种硝胺炸药热分解性能影响的过程中,所选取的温度范围为150~350 $^{\circ}C$ 。图2~4分别为 $Mg(BH_4)_2/CL-20$ 、 $Mg(BH_4)_2/HMX$ 、 $Mg(BH_4)_2/RDX$ 混合物与硝胺炸药在不同升温速率下的DSC曲线。

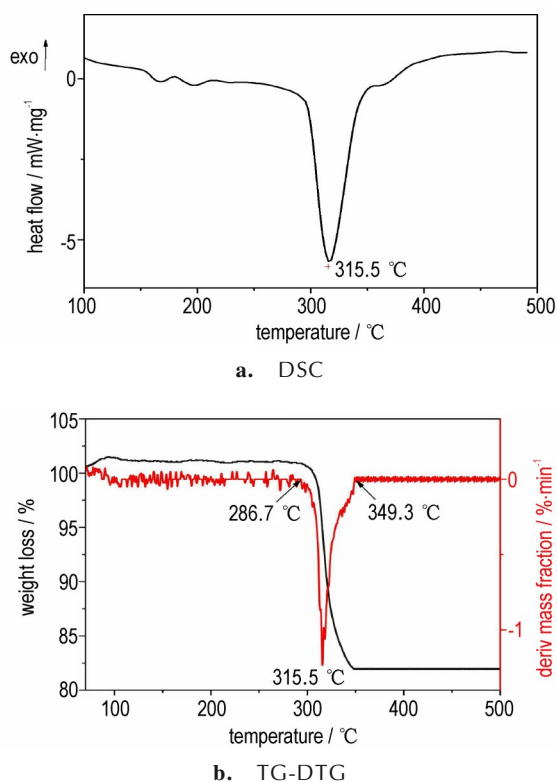
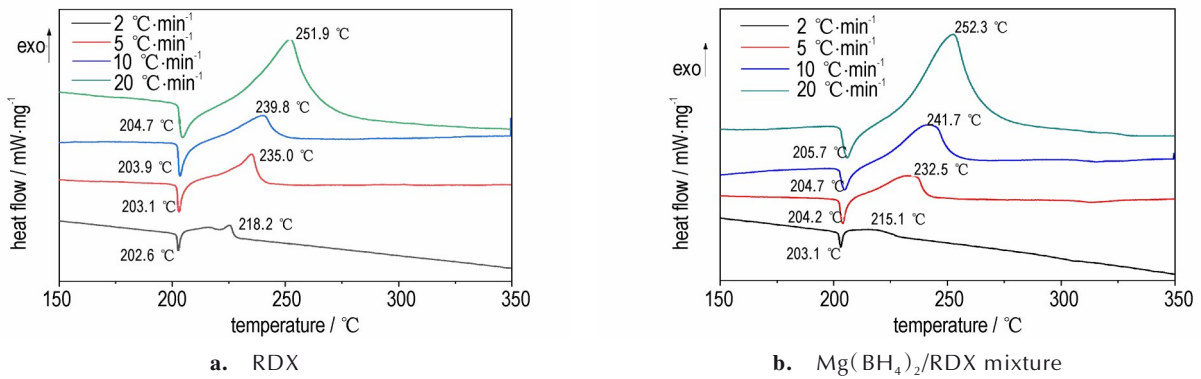
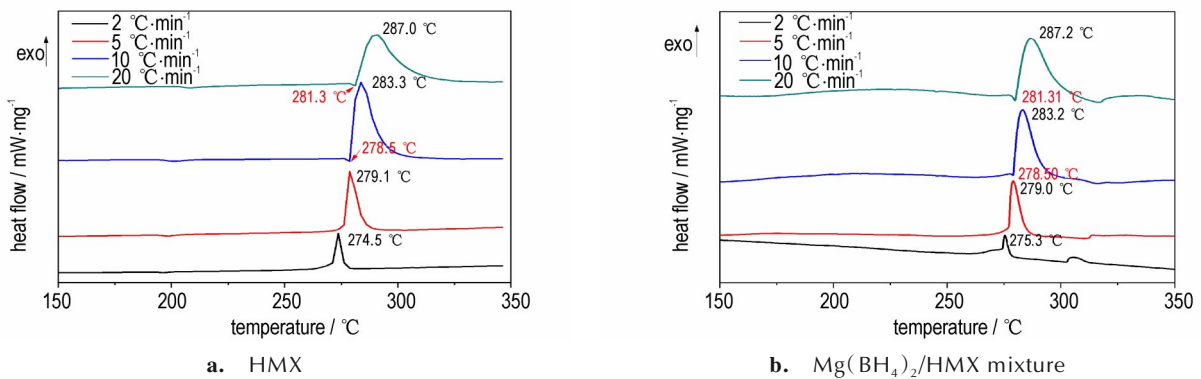
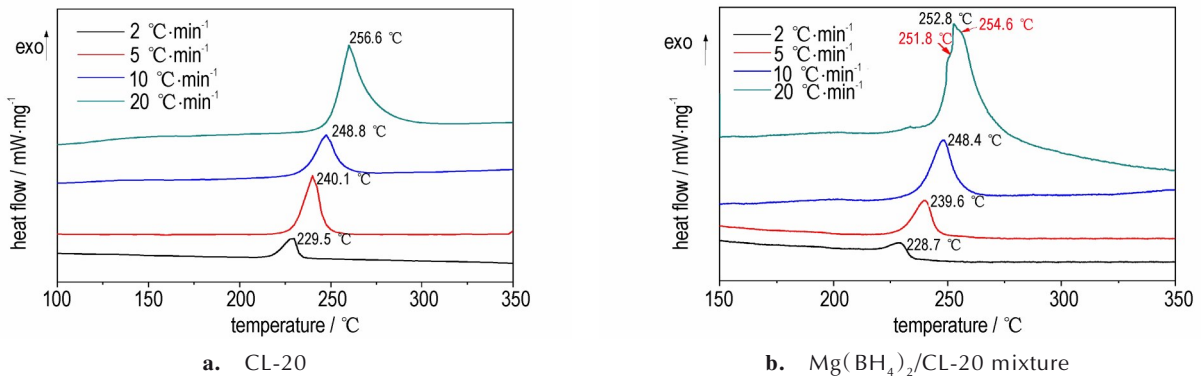


图1 10 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 下 $Mg(BH_4)_2$ 的DSC和TG-DTG曲线

Fig.1 DSC and TG-DTG curves of $Mg(BH_4)_2$ at heating rate of 10 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$

由图2可以看出,RDX和 $Mg(BH_4)_2/RDX$ 混合物的DSC曲线上均显示在RDX熔融吸热后紧邻其分解放热峰,吸热峰与放热峰会有重叠的部分。随着升温速率的增大,无论是RDX还是 $Mg(BH_4)_2/RDX$ 混合物,样品的吸热峰和放热峰均向高温方向移动,峰的宽度逐渐变大;且通过计算放热峰的面积可知,不同升温速率下的放热量发生了明显的变化,随着升温速率的增加, $Mg(BH_4)_2/RDX$ 混合物的吸热量/放热量明显增加,其中升温速率为2 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 时,放热量为328.8 $J \cdot g^{-1}$,而升温速率为20 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 时,放热量为488.8 $J \cdot g^{-1}$,放热量增加了48.6%。由图2b可知, $Mg(BH_4)_2$ 的加入对RDX热分解曲线没有明显的影响。2 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 和5 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 的升温条件下,RDX分解放热过程分为2个阶段(图2a),第一阶段,分解放热缓慢进行;第二阶段,分解峰迅速变为尖锐的峰,整个热分解峰为非对称结构。而加入 $Mg(BH_4)_2$ 后,混合物的热分解过程基本为对称结构,尖锐的放热峰消失(图2b)。在20 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 的升温条件下,加入 $Mg(BH_4)_2$ 后,混合物的吸热峰明显减小,而放热峰明显变宽,放热量为280.28 $J \cdot g^{-1}$,因 $Mg(BH_4)_2/RDX$ 混合物中RDX含量为50%,且 $Mg(BH_4)_2$

图2 不同升温速率下RDX与Mg(BH₄)₂/RDX混合物的DSC曲线Fig.2 DSC curves of RDX and Mg(BH₄)₂/RDX mixture at different heating rate图3 HMX和Mg(BH₄)₂/HMX不同升温速率下的DSC图Fig.3 DSC curves of HMX and Mg(BH₄)₂/HMX mixture at different heating rate图4 不同升温速率下CL-20、Mg(BH₄)₂/CL-20混合物的DSC图Fig.4 DSC curves of CL-20 and Mg(BH₄)₂/CL-20 mixture at different heating rate

为吸热分解,故Mg(BH₄)₂/RDX混合物中RDX的放热量为560.4 J·g⁻¹,与RDX相比,放热量增加了14.7%。

由图3可知,与Mg(BH₄)₂/RDX混合物DSC曲线相似,Mg(BH₄)₂/HMX混合物随着升温速率的增大,样品的吸热峰和放热峰均向高温方向移动,峰的形状也有所改变。峰宽逐渐变大,吸热量/放热量明显增加。与RDX熔融-分解过程不同的是,HMX为典型的“分解熔融”型物质^[14-15],其热分解是固液反应同时进

行的非均相过程,因此随着升温速率的提高,其熔融吸热峰才显现出来。由于HMX的融吸热过程紧邻分解放热过程,所以其熔融吸热峰很容易被分解放热峰掩盖。在2、5 °C·min⁻¹时,HMX和Mg(BH₄)₂/HMX混合物的DSC曲线上均没有观测到熔融吸热峰,而10、20 °C·min⁻¹升温速率下,HMX和Mg(BH₄)₂/HMX混合物的DSC曲线上分别在278.50 °C和281.31 °C处都可观测到明显的熔融吸热峰。不同升温速率下

Mg(BH₄)₂/HMX混合物的DSC曲线均在300℃以上观测到明显的吸热峰,结合图1中Mg(BH₄)₂的DSC和TG-DTG分解,认为这是Mg(BH₄)₂/HMX混合物中Mg(BH₄)₂的吸热分解过程。

由图3b可知,Mg(BH₄)₂/HMX混合物中在195℃左右的小的放热峰基本消失,在同一升温速率下,混合物放热峰的峰温略有降低,且放热量明显减少,不同升温速率下,混合物的分解放热量均小于HMX的50%,尤其是在10℃·min⁻¹的升温速率下,HMX的分解放热量为753.4 J·g⁻¹,而混合物的分解放热量仅为204.0 J·g⁻¹,Mg(BH₄)₂的加入使得HMX的分解放热量降低了45.8%。但是Mg(BH₄)₂的起始分解温度为286.7℃,HMX的最终分解温度为312.5℃,两者分解温度有交叉,但在混合物的DSC曲线上没有明显的放热峰信号,说明HMX的分解放热量大于Mg(BH₄)₂的分解吸热量,造成混合物的放热量降低可能的原因是:①Mg(BH₄)₂对HMX热分解的抑制作用;②Mg(BH₄)₂的吸热分解导致热量降低;③两种因素协同作用。

由图4可知CL-20和Mg(BH₄)₂/CL-20混合物的DSC曲线在100~350℃范围内,只有一个放热峰。与RDX、HMX及Mg(BH₄)₂/RDX、Mg(BH₄)₂/HMX的DSC曲线类似的是,同一样品,随着升温速率的增大,样品的放热峰均向高温方向移动,峰的形状也有所改变,放热峰的峰宽逐渐变大,放热量明显增加。值得注意的是,在20℃·min⁻¹下,Mg(BH₄)₂/CL-20的DSC曲线存在2个明显的分解阶段,在251.8℃分解峰出现一个明显的拐点,在251.8℃之前,其分解放热比较缓慢,当温度升高至251.8℃时,DSC曲线变的非常尖锐,温度继续上升至254.6℃后,分解放热又减缓,整个分解过程不对称。分析认为,随着升温速率的增大,Mg(BH₄)₂/CL-20混合物Mg(BH₄)₂的热分解温度升高,20℃·min⁻¹升温速率条件下,热量积聚,温度升高至251.8℃时,催化Mg(BH₄)₂分解,提前释氢,氢与CL-20反应放热,进一步加速了Mg(BH₄)₂/CL-20混合物的分解,导致分解峰变得尖锐。而随着温度的进一步升高,Mg(BH₄)₂吸热分解,降低了混合体系的温度,分解峰又变得较为平缓。放热峰的面积计算结果表明,20℃·min⁻¹下,CL-20分解放热量为730.4 J·g⁻¹,添加Mg(BH₄)₂后混合物的分解放热量为482.3 J·g⁻¹,Mg(BH₄)₂的加入使得CL-20的分解放热量增加32.1%。因此,初步认为Mg(BH₄)₂对于CL-20热分解具有一定的促进作用。

2.2 动力学参数计算

S.F.Sarner^[18]指出,非金属无机氧化剂的热分解活化能与推进剂的燃速有关,即推进剂中的无机非金属氧化剂的热分解活化能越低,推进剂的燃速就越高。为了进一步研究硝胺炸药及混合物的热分解特性,采用Kissinger法对样品的DSC放热峰进行动力学分析。

Kissinger法^[19]采用的动力学方程为:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率,℃·min⁻¹, E_a 为表观活化能,kJ·mol⁻¹;A为指前因子,min⁻¹;R为气体常数,8.314 J·(K·mol)⁻¹;T_p为反应放热峰值温度,℃。按式(1)进行ln(β/T_p^2)对1/T_p的线性回归分析可得到一条直线,利用该直线的斜率和截距即可获得表观活化能E_a和lnA。对比研究3种硝胺炸药及Mg(BH₄)₂/CL-20、Mg(BH₄)₂/HMX、Mg(BH₄)₂/RDX 3种混合物的热分解动力学参数,结果如表1所示。

表1 硝胺炸药及其与Mg(BH₄)₂混合物的热分解动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for exothermic decomposition of the nitramine explosives and the mixture with Mg(BH₄)₂

Samples	$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$				E_a /kJ·mol ⁻¹	lnA /s ⁻¹	r
	2	5	10	20			
RDX	218.2	235.0	239.8	251.9	141.5	25.9	0.9995
Mg(BH ₄) ₂ /RDX	215.1	232.5	241.7	252.3	125.7	24.0	0.9996
HMX	274.5	279.1	283.3	287.0	442.4	55.6	0.9999
Mg(BH ₄) ₂ /HMX	275.3	279.0	283.2	287.2	462.1	57.5	0.9998
CL-20	229.8	240.0	248.8	256.6	179.5	23.7	1.000
Mg(BH ₄) ₂ /CL-20	228.7	239.6	248.4	252.8	191.0	23.6	0.9999

Note: β , heating rate; E_a is the apparent activation energy obtained by Kissinger method; A is the pre-index factor; r is the linear correlation coefficient.

表观活化能是物质分解难易程度的重要指标,对分析Mg(BH₄)₂对3种硝胺炸药热分解的影响有重要作用。由表1可知,添加Mg(BH₄)₂后RDX的表观活化能降低15.8 kJ·mol⁻¹,结合图2以及放热量计算结果表明,Mg(BH₄)₂对RDX的热分解具有一定的促进作用。与之相反的是,添加Mg(BH₄)₂后HMX的活化能提高了19.7 kJ·mol⁻¹,指前因子变化不大,结合图3测试结果和放热量的计算表明,Mg(BH₄)₂对HMX的热分解过程产生了明显的抑制作用。与RDX和HMX不同的是,添加Mg(BH₄)₂后CL-20的活化能提高了11.5 kJ·mol⁻¹,指前因子基本无变化,这说明Mg(BH₄)₂对CL-20的热分解过程产生了抑制作用,但是在DSC测试中,添加Mg(BH₄)₂后CL-20的放热量增大,具有

一定的促进作用,故需要进一步研究 Mg(BH₄)₂对 CL-20热分解的影响。

2.3 热分解气体产物分析

随着温度的不断升高,硝胺炸药分解,TG-FTIR联用系统可以在程序升温模式下加热样品,同时样品分解的气相产物可以实时传送至红外检测器内,实现对样品分解的气相产物的实时监测。图5为 10 °C·min⁻¹下 RDX、HMX、CL-20及 Mg(BH₄)₂/RDX、Mg(BH₄)₂/HMX、Mg(BH₄)₂/CL-20混合物的热分解气相产物。对照标准红外图谱查得,3500、2240、1300 cm⁻¹为 N₂O,3750、3400、1600 cm⁻¹为 H₂O,1260、1630、1750、2920 cm⁻¹为 NO₂,2360 cm⁻¹为 CO₂,1745 cm⁻¹为 HCHO,3种硝胺炸药热分解气相产物均有 CO₂、H₂O、N₂O、HCHO、NO₂等。

由图5a和图5b可知,RDX与 Mg(BH₄)₂/RDX、HMX与 Mg(BH₄)₂/HMX热分解气相产物的种类基本相同,混合体系的吸光度较纯的RDX和HMX明显降低,但峰的位置基本不变。由图5c可知,CL-20与 Mg(BH₄)₂/CL-20热分解气相产物有明显的区别,混合物的热分解气相产物在2920 cm⁻¹和1750 cm⁻¹波数

位置附近的红外信号峰基本消失,1630 cm⁻¹波数位置信号峰值明显变小,这说明 Mg(BH₄)₂/CL-20混合物的热分解气相产物中 NO₂的特征信号明显降低。Mg(BH₄)₂/CL-20的热分解气相产物在3500 cm⁻¹和2240 cm⁻¹波数位置附近信号峰明显变强,说明 CL-20/Mg(BH₄)₂的热分解气相产物中 N₂O的特征信号明显增强。与此同时,在3750、3400、1600 cm⁻¹处的信号明显增强,其峰值甚至高于纯CL-20的红外峰值,说明 Mg(BH₄)₂/CL-20的热分解气相产物中 H₂O的特征信号增强明显。

由图5可知,加入的 Mg(BH₄)₂后,对于硝胺类炸药热分解气相产物的影响,尤其是对CL-20热分解气相产物的影响主要表现为对 N₂O和 NO₂特征峰的影响,因此在研究 Mg(BH₄)₂对硝胺炸药热分解气相产物影响过程中,选取 NO₂和 N₂O为主要研究对象。

由于不同硝胺炸药与 Mg(BH₄)₂混合后特征峰的吸光度有所不同,本节研究了硝胺炸药及其分别与 Mg(BH₄)₂混合体系热分解气相产物中主要气体产物 NO₂和 N₂O吸光度随温度的变化,结果如图6~8所示。

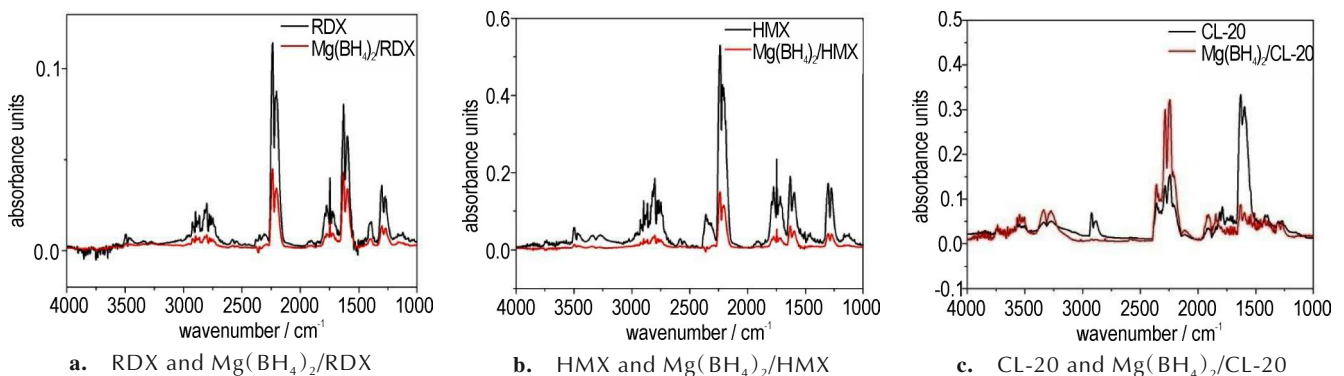


图5 10 °C·min⁻¹升温速率下硝胺炸药和 Mg(BH₄)₂/硝胺炸药热分解气相产物红外谱图

Fig.5 IR of gas products of nitramine explosives and the mixture at the heating rate of 10 °C·min⁻¹

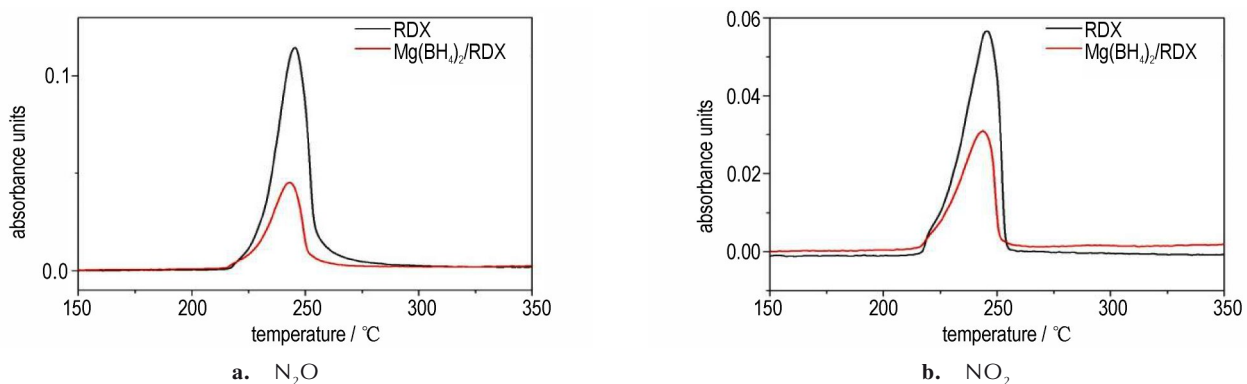


图6 RDX与 Mg(BH₄)₂/RDX热分解气相产物吸光度随温度变化

Fig.6 Dependence of IR absorbance of gas products on temperature for RDX and the mixture

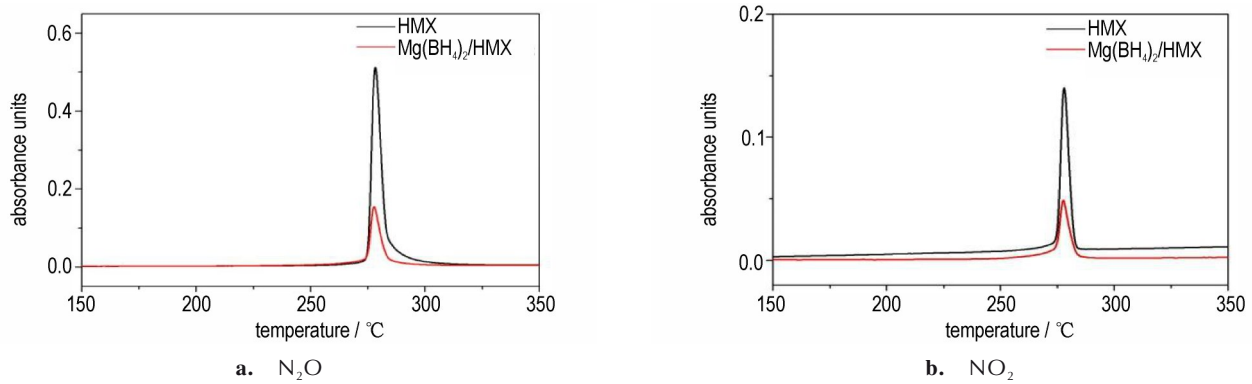
图7 HMX及Mg(BH₄)₂/HMX热分解气相产物吸光度随温度变化图

Fig.7 Dependence of IR absorbance of gas products on temperature for HMX and the mixture

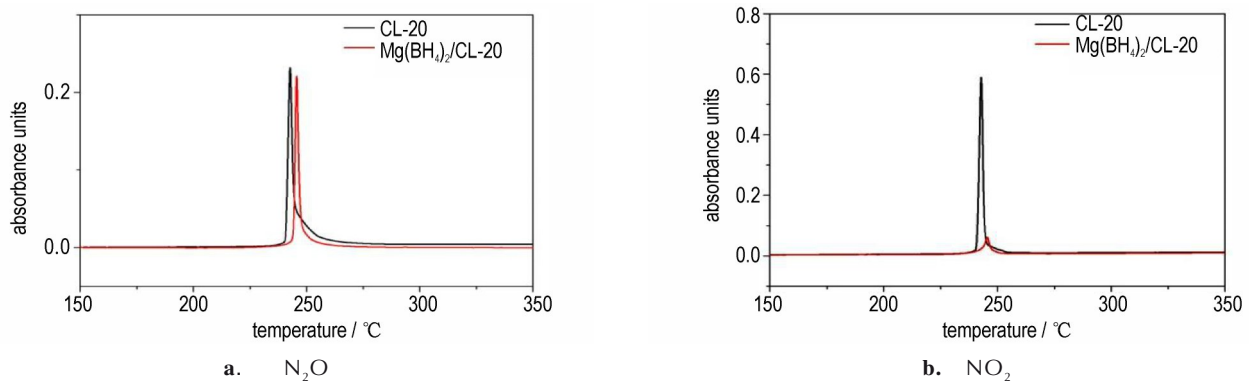
图8 CL-20和Mg(BH₄)₂/CL-20热分解气相产物吸光度随温度变化图

Fig.8 Dependence of IR absorbance of gas products on temperature for CL-20 and the mixture

为了进一步研究吸光度随温度的变化规律,本节对主要气相产物含量进行了分析。依据朗伯比尔定律^[20],其中吸光度 A 与被测组分浓度 c 入射光通过样品的光程 b 的乘积成正比,即

$$A = \varepsilon \cdot bc \quad (2)$$

式中, ε 为摩尔吸光系数。恒定光程下的浓度 c 只与气体种类及吸光度 A 有关;主要热分解气相产物的 ε 值均由文献中查得^[21]。由于无法获得光程 b 的准确值,因此,选取NO₂为基准,由式(2)计算硝胺炸药及其与Mg(BH₄)₂混合体系中热分解气相产物中NO₂同N₂O的浓度比来表示气相产物组成的变化情况,记作 $C_{\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}}$,结果如表2所示。

由图6可知,RDX与Mg(BH₄)₂/RDX混合物均在238℃剧烈分解,与图2的DSC结果一致。混合物热分解气体产物NO₂和N₂O均来源于RDX,故按照质量比1:1加入Mg(BH₄)₂后,若无作用,其吸光度减半,对其他结果无明显影响。图6a和6b均表明,加入Mg(BH₄)₂后,释放气体的温度范围变窄,说明Mg(BH₄)₂在一定程度上促进了RDX的热分解,这与DSC测试放热量增

表2 硝胺炸药及其分别与Mg(BH₄)₂混合体系热分解气相产物的 $C_{\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}}$ 值Table 2 The $C_{\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}}$ of gas products on temperature for nitramine explosives and the mixture

sample	gas	A	ε / $\text{L} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$	$C_{\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}}$
RDX	NO ₂	0.056	1419	0.488
	N ₂ O	0.115	1421	
Mg(BH ₄) ₂ /RDX	NO ₂	0.031	1419	0.690
	N ₂ O	0.045	1421	
HMX	NO ₂	0.140	1419	0.275
	N ₂ O	0.510	1421	
Mg(BH ₄) ₂ /HMX	NO ₂	0.048	1419	0.316
	N ₂ O	0.152	1421	
CL-20	NO ₂	0.589	1419	2.542
	N ₂ O	0.232	1421	
Mg(BH ₄) ₂ /CL-20	NO ₂	0.061	1419	0.275
	N ₂ O	0.222	1421	

Note: A , absorbance; ε , absorption coefficient; $C_{\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}}$, concentration ratio of NO₂ to N₂O

加和动力学计算结果表观活化能降低结果相一致,进一步证明了Mg(BH₄)₂对RDX热分解具有一定的促进作用。表2结果表明,添加Mg(BH₄)₂后,RDX的C_{NO₂/N₂O}变化不大,结合图2不同升温速率下,添加Mg(BH₄)₂前后,RDX的DSC曲线形状无明显变化可知,Mg(BH₄)₂对RDX的热分解历程无明显影响。

由图7可知,HMX与Mg(BH₄)₂/HMX混合物均在282℃剧烈分解,与图3的DSC测试结果一致;混合物热分解气体产物NO₂和N₂O均来源于HMX,加入Mg(BH₄)₂后,若无作用,其吸光度应减半,测试结果无其他明显变化。图7b表明,加入Mg(BH₄)₂后,释放气体的温度范围变宽,说明Mg(BH₄)₂在一定程度上抑制了HMX的热分解,这与DSC测试放热量降低和动力学计算结果表观活化能提高结果相一致,进一步证明了Mg(BH₄)₂对HMX热分解具有较强的抑制作用。表2结果表明,添加Mg(BH₄)₂后,HMX的C_{NO₂/N₂O}值变化不大,结合图3不同升温速率下,添加Mg(BH₄)₂前后,HMX的DSC曲线形状无明显变化可知,Mg(BH₄)₂对HMX的热分解历程无明显影响。

由图8可以看出,相比与CL-20,混合物Mg(BH₄)₂/CL-20特征峰的峰温明显提高,N₂O和NO₂的峰温由242.7℃提高至246.3℃,说明加入Mg(BH₄)₂后,CL-20的热分解温度明显提高。图8表明,加入Mg(BH₄)₂后,释放气体的温度范围变窄,说明Mg(BH₄)₂在一定程度上催化加速了CL-20的热分解,这与DSC测试放热量增大结果相一致,进一步证明了Mg(BH₄)₂对CL-20热分解具有一定的促进作用。与混合物Mg(BH₄)₂/RDX和Mg(BH₄)₂/HMX的FIIR-TG测试结果不同的是,Mg(BH₄)₂/CL-20热分解特征产物N₂O的吸光度明显增强,而NO₂的吸光度显著降低,且添加Mg(BH₄)₂后,CL-20的C_{NO₂/N₂O}由2.542降低至0.275,降低了89.2%,热分解产物中NO₂的吸光度大大降低,由0.589降至0.061,而N₂O的吸光度变化不大。图5c红外谱图中水的特征峰进一步表明气相产物中有大量的水存在,推测是由于Mg(BH₄)₂中含有大量的H⁺,NO₂与H⁺进一步反应,导致气相产物中NO₂的含量大幅下降,由此说明加入Mg(BH₄)₂对CL-20的热分解历程产生了明显的影响。

3 结论

(1)20℃·min⁻¹下,与RDX相比,Mg(BH₄)₂/RDX混合物的放热量增加了14.7%,表观活化能降低

15.8 kJ·mol⁻¹,热分解产物中C_{NO₂/N₂O}值变化不大,说明Mg(BH₄)₂对RDX热分解具有一定的促进作用,且对热分解历程没有明显的影响。

(2)与HMX相比,Mg(BH₄)₂/HMX混合物表观活化能提高19.7 kJ·mol⁻¹,热分解产物中C_{NO₂/N₂O}值变化不大,说明Mg(BH₄)₂对HMX热分解速率具有一定的抑制作用,但对HMX的热分解历程没有产生明显的影响。

(3)20℃·min⁻¹下,与CL-20相比,Mg(BH₄)₂/CL-20的放热量增加了32.1%,表观活化能提高11.5 kJ·mol⁻¹,热分解产物中C_{NO₂/N₂O}值大幅降低,产生大量H₂O,说明Mg(BH₄)₂对CL-20的热分解放热量和热分解历程均产生了明显的影响。

参考文献:

- [1] NIJKAMP M G, RAAYMAKERS J E M J, VAN DILLEN A J V, et al. Hydrogen storage using physisorption-materials demands[J]. *Applied Physics A*, 2001, 72(5): 619-623.
- [2] 董卓超,吴星亮,徐飞扬,等.改性氢化镁基储氢材料的点火和爆炸特性[J]. *含能材料*, 2021, 29(10): 977-984. DONG Zhuo-chao, WU Xing-liang, XU Fei-yang, et al. Ignition and explosion characteristics of modified magnesium hydride based hydrogen storage materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(10): 977-984.
- [3] 吴星亮,徐飞扬,王旭,等.含储氢材料的RDX基混合炸药能量输出特性[J]. *含能材料*, 2021, 29(10): 964-970. WU Xing-liang, XU Fei-yang, WANG Xu, et al. Energy output characteristics of RDX-based composite explosives containing hydrogen storage materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(10): 964-970.
- [4] 张娜,陈红,马骁,申帅帅,等.高密度固态储氢材料技术研究进展[J]. *载人航天*, 2019, 25(1): 116-121. ZHANG Na, CHEN Hong, MA Xiao, et al. Research progress of high density solid-state hydrogen storage materials [J]. *Manned Spaceflight*, 2019, 25(1): 116-121.
- [5] 魏亚杰,陈利平,姚森,等.MgH₂和Mg(BH₄)₂对硝酸铵热分解过程的影响[J]. *火炸药学报*, 2015(1): 59-63. WEI Ya-jie, CHEN Li-ping, YAO Miao, et al. Effect of MgH₂ and Mg(BH₄)₂ on thermal decomposition process of ammonium nitrat [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015(1): 59-63.
- [6] FILIPPO Maggi, GABRIELA Garian, LUCIANO Galfetti, et al. Theoretical analysis of hydrides in solid and hybrid rocket propulsion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012 (37): 1760-1769.
- [7] SOLOVEICHIK Grigorii L, YAN Gao, JOB Rijssenbeek, et al. Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: Properties and dehydrogenation pathway of unsolvated Mg(BH₄)₂ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009 (34): 916-928.
- [8] ALI Bateni, STEPHAN Scherpe, SELCUK Acar, et al. Novel approach for synthesis of Magnesium Borohydride, Mg(BH₄)₂ [J].

- Energy Procedia*, 2012(29):26–33.
- [9] YANG Yan-jing, GAO Ming-xia, LIU Yong-feng, et al. Multi-hydride systems with enhanced hydrogen storage properties derived from $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ and LiAlH_4 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012(37):10733–10742.
- [10] VARIN Ra, CHIU Ch, WRONSKI Z S. Mechano-chemical activation synthesis (MCAS) of disordered $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ using NaBH_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008(462):201–208.
- [11] 杜芳,汪慧思,王艳薇,等.氟化石墨烯包覆硼氢化镁的制备及其在GAP推进剂中的应用研究[J].固体火箭技术,2022,45(1):36–43.
DU Fang, WANG Yan-wei, WANG Hui-si, et al. Preparation of fluorinated graphene modified magnesium borohydride and its application in GAP propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2022,45(1):36–43.
- [12] COTTON Fa, WILKINSON G, MURILLO Ca, et al. Advanced Inorganic chemistry [M]. 6th Edition. New Jersey US, Wiley-Blackell,1999.
- [13] XU R, AN C, YE B, et al. Nozzle-assisted simultaneous precipitation method for energetic FOX-7/RDX composite microspheres with improved thermal stability and sensitivity [J]. *Crystal Research and Technology*, 2020, 55(7): 2000015.
- [14] 章君. 纳米铝粉对HMX热分解动力学的影响研究[D]. 太原, 中北大学, 2016.
ZHANG Jun. Effects of nano-aluminum on the thermal decomposition kinetics of HMX [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [15] 刘文亮;顾妍;于思龙;等,两种纳米金属粉对固相HMX的催化分解动力学研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(4):413–418.
LIU Wen-liang, GU Yan, YU Si-long, et al. Catalytic decomposition kinetics of HMX in solid phase with two nano metal powders [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(4):413–418.
- [16] YANG X L, GONG F Y, ZHANG K, et al. Enhanced creep resistance and mechanical properties for CL-20 and FOX-7 based PBXs by crystal surface modification[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(4): 572–578.
- [17] WANG J, AN C, YE B, et al. CL-20/CAB energetic composite microspheres prepared by premix membrane emulsification[J]. *AIP Advances*, 2020, 10(12): 125005.
- [18] SARNER S F. Propellant Chemistry [M]. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1966.
- [19] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11), 1702–1706.
- [20] ABITAN H, BOHR H, BUCHHAVE P. Correction to the Beer-Lambert-Bouguer law for optical absorption [J]. *Applied Optics*, 2008, 47(29): 5354–5357.
- [21] 刘学涌, 王晓川, 黄奕刚, 等. 原位红外光谱法研究 HMX 炸药的热分解过程[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(2): 251–254.
LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, HUANG Yi-gang, et al. Study on thermal decomposition of HMX energetic materials by In-situ FTIR spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(2): 251–254.

Effect of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ on Thermal Decomposition of the Typical Nitramine Explosives

DU Fang^{1,2}, WANG Hui-si^{1,2}, LU Hui^{1,2}, YAN Jia-wei^{1,2}, LI Yi-heng^{1,2}, LIN Li-yun^{1,2}, LI Lei^{1,2}, TAO Bo-wen^{1,2}, GU Jian^{1,2}

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to study the effect of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ on thermal stability of nitramine explosives, the thermal decomposition properties of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{RDX}$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{HMX}$ and $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{CL-20}$ were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Thermal decomposition products of three mixtures were analyzed by thermogravimetric analysis-Fourier transform infrared spectroscopy coupling technique (TG-FTIR). Results show that $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ has different effects on the thermal decomposition and apparent activation energy of three kinds of nitramine explosives, in which the heat release of RDX and CL-20 increases by 14.7% and 32.1% respectively, and but that of HMX decreases by 45.8%. The apparent activation energies of RDX decreases by $15.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, while that of HMX and CL-20 increases by $19.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $11.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. The thermal decomposition products of three kinds of nitramine explosives are the same (mainly NO_2 and N_2O) whether there is $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ or not. $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ has little effects on the thermal decomposition products and the contents of HMX and RDX, but caused the apparent water peak of CL-20. The concentration ratio of NO_2 to N_2O decreased by 89.2%, indicating that $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ promotes the thermal decomposition of RDX and CL-20, and inhibits the thermal decomposition of HMX.

Key words: $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$; nitramine explosives; DSC; thermal decomposition properties; TG-FTIR

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022148

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 21975066, 21875061)

(责编:姜梅)