

文章编号: 1003-1480 (2009) 05-0039-04

粒度对 HMX 热感度及火焰感度的影响研究

梁磊, 王晶禹, 董军, 耿孝恒, 安崇伟

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原, 030051)

摘要: 采用喷射细化法和滴加法, 制备了3种粒度的HMX粉末。采用激光粒度仪和扫描电子显微镜(SEM)对样品进行了表征, 对其火焰感度、慢烤热感度及热分解特性进行了测试, 并计算了3种HMX样品的热分解动力学参数及热爆炸临界温度。结果表明, 随着HMX d_{50} 的减小, HMX的火焰感度和慢烤热感度都逐步升高; 而HMX的表观活化能和热爆炸临界温度随其 d_{50} 的增大而逐渐升高。

关键词: HMX; 粒度; 热感度; 火焰感度; 热分解特性

中图分类号: TQ564 **文献标识码:** A

Effect of the Particle Size on Thermal Sensitivity and Flame Sensitivity of HMX

LIANG Lei, WANG Jing-yu, DONG Jun, GENG Xiao-heng, AN Chong-wei

(Chemical and Environment Institute of North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract: Three kinds of HMX samples with different particle size were prepared by spray fine and dripping methods respectively. Laser granularity measurement and scanning electron microscope (SEM) were employed to characterize the samples. The flame sensitivity, slow cook-off sensitivity and thermal decomposition characteristics of HMX samples were tested and analyzed. Moreover, the kinetics parameters of thermal decomposition and thermal explosion critical temperature for the three samples were also calculated. Results show that with the decrease of d_{50} , the flame sensitivity and thermal sensitivity (slow cook-off sensitivity) of HMX all increase. Whereas, the activation energy and thermal explosion critical temperature of HMX increase with the increase of d_{50} .

Key words: HMX; Partical size; Thermal sensitivity; Flame sensitivity; Thermal decomposition characteristics

现代武器的进一步发展对各种装药的能量性能提出了更高的要求。奥克托今(HMX)具有爆速高、密度大、爆炸性能好等优点, 已在各种武器装药及火箭推进剂中得到广泛的应用, 在一些传爆药和主装药配方中, HMX的含量可以达到95%以上^[1]。但是, HMX的安全性能较差。因此, 从根本上了解炸药的安全性能和降低炸药的感度已经成为了当前火炸药领域的一个研究热点。

据报道, 炸药的感度和其粒度、粒度分布、颗粒

形状、晶体缺陷以及晶体的表面状态密切相关^[2-4], 相关研究表明可以通过改善炸药颗粒形状和对炸药进行表面包覆来降低炸药的感度^[5]。炸药粒度和感度之间的关系近年来也得到了国内外学者的广泛关注, 但主要集中在机械感度和冲击波感度方面^[6-7]。而炸药粒度和其热感度、火焰感度之间的关系却很少见到报道。本文采用两种方法制备了3种不同粒度的HMX, 并对其进行了火焰感度、慢烤热感度以及热分析试验, 研究了HMX粒度与其火焰感度、热感度以及热

收稿日期: 2009-07-23

作者简介: 梁磊(1984-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料制备及性能研究。

安定性之间的关系,为进一步了解 HMX 的安全性能提供了依据。

1 实验

1.1 试剂与仪器

1.1.1 实验药品

原料 HMX (工业级, $d_{50} > 100 \mu\text{m}$); 二甲基甲酰胺, 分析纯, 天津化学试剂有限公司; 二甲基亚砜, 分析纯, 天津化学试剂有限公司; 丙酮, 分析纯, 天津化学试剂有限公司; 超纯水, 太原纯净水公司。

1.1.2 实验仪器

分析天平, 最小刻度 0.01mg, 北京光学设备有限公司; 偏光显微镜, 向阳 XPD-1 型, 江苏向阳光学仪器厂; 磁力加热搅拌器, 79-1 型, 江苏金坛晓阳电学仪器厂; 真空抽滤机, 自制; 水浴加热烘箱, AHX 型安全烘箱, 南京理工大学机电总厂。

BI-90PLUS 激光粒度分析仪, 美国 Brokhaven 公司; HGY-1 型火焰感度仪, 自制; 慢烤试验装置, 自制; HitachiS-4700 型冷场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; DSC-131 型差示扫描量热仪, 法国 Setaram 公司。

1.2 样品的制备

将一定质量的 HMX 在室温下添加到一定体积的溶剂中, 配成饱和溶液, 将溶液过滤, 去除不溶物质。采用喷射细化法, 获得亚微米 HMX 粉末。采用滴加法, 获得微米级和数十微米的 HMX 粉末。

1.3 火焰感度测试

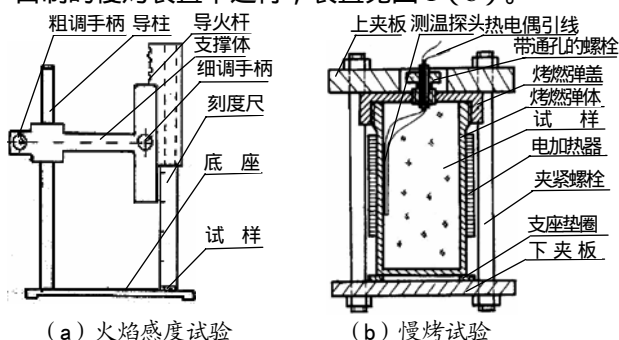
火焰感度按照 GJB 770B-2005 火药试验方法中“导火索法”在自制的火焰感度仪装置上进行试验, 见图 1 (a)。

将定量试样 0.020g 置于火焰感度仪中, 使其受 7cm 导火索的火焰作用, 用升降法测定试样 50% 发火时的火焰喷射距离值, 每组 30 发, 测 2 组。结果用 50% 发火距离表示, 其值越大, 表明炸药的火焰感度越高。

1.4 热感度测试

慢烤试验按照 GB/T 14372-2005 危险货物运输爆炸品认可、分项试验方法和判据中“烤燃弹法”在

自制的慢烤装置中进行, 装置见图 1 (b)。



(a) 火焰感度试验

(b) 慢烤试验

图 1 火焰感度和慢烤试验装置

Fig.1 Device of flame sensitivity test and slow cook-off test

药柱尺寸为直径 10mm、高度 6mm。升温速率为 $(3 \pm 0.1) / \text{min}$, 当听到爆炸声响或记录仪上曲线出现骤然变化或者温度升高到 400 时, 停止试验, 记录试验数据。试验结果用烤爆温度表示, 其值越高, 表明炸药的慢烤热感度越低。

1.5 热分析测试

按照 GJB 772-1997 炸药试验方法中的 501.1“差热分析和差示扫描量热法”进行热分析。采用 N_2 气氛(流速为 30 mL/min), 铝制坩埚, 取样量为 0.7mg, 升温速率为 2 K/min、5 K/min、10 K/min、20 K/min。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 粒度分析

采用激光粒度分析仪测定了 3 种试样粒度, 如图 2 所示。

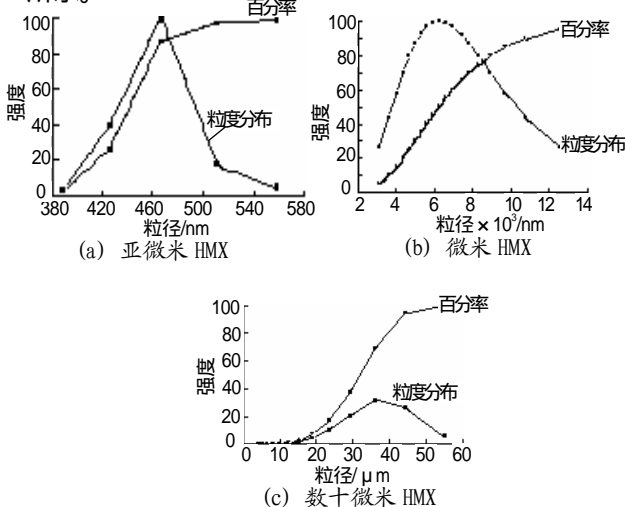


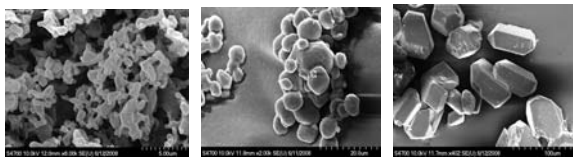
图 2 3 种 HMX 样品的粒度分布图

Fig.2 Curves of particle size distribution of HMX with different particle size

从图 2 中可以看出,采用不同制备方法制备的 HMX 的粒度大小有较大差异。图 2 (a) 是采用喷射细化法制得的 HMX 的粒度分布图,粒度分布在 389.1~558.3nm 之间,中位径 (d_{50}) 是 472nm,分布宽度窄,粒度分布集中,呈单峰分布。图 2 (b) 是采用滴加法制得的微米 HMX 的粒度分布图,从图中可以看出,该样品粒度分布在 3 117.6~12 759.3nm 之间, d_{50} 为 6.856 μm ,呈现 1 个较强的单峰。图 2 (c) 是采用滴加法制得的数十微米 HMX 的粒度分布图,可以看出它的粒度分布为 8.14~54.9 μm d_{50} 是 37.25 μm ,呈现 1 个分布峰。

2.1.2 SEM 分析

采用 SEM 对 3 种不同粒度的 HMX 样品进行了表征,其结果如图 3 所示。



(a) 亚微米 HMX (b) 微米级 HMX (c) 数十微米 HMX

图 3 3 种 HMX 样品的 SEM 照片 (放大 10×10^3 倍)

Fig.3 SEM photos of HMX with different particle size (magnify 10×10^3 times)

从图 3 中可以看出,3 种样品的粒度分别处于亚微米、微米和数十微米,这和激光粒度仪的测试结果基本一致。

2.2 火焰感度

对 3 种不同粒度的 HMX 样品进行了火焰感度试验,结果如表 1 所示。

表 1 火焰感度测试结果

Tab.1 The results of flame sensitivity test		
样 品	50%发火距离/cm	标准偏差
亚微米 HMX	2.21	0.14
微米级 HMX	1.87	0.22
数十微米 HMX	1.63	0.32

从表 1 可以看出,随着粒度的增加,3 种粒度的 HMX 样品的火焰感度均呈明显的下降趋势,即粒度越大,火焰感度越低。根据火焰的点火理论可知,炸药的最小点火能受到气体层的横截面积和气体的平均热导率的影响,炸药粒度越小,气体层的横截面积和气体热导率越大,越有利于炸药的最初点火。因此,炸药的粒度越小,炸药的火焰感度越高。

2.3 慢速烤爆试验

采用烤燃弹法对不同粒度的 HMX 进行了慢烤试验,根据升温速率和爆发时刻即可计算出试验样品的慢烤爆温度。

试验中亚微米、微米和数十微米 HMX 的爆发时刻分别为第 3 250s、3 620s 和 3 900s。由于温度提升速率为 0.05 /s,所以亚微米、微米和几十微米 HMX 在慢烤试验中,所对应的烤爆温度分别为 162.5、180 和 195。由此可发现,随着粒度的增大,HMX 的烤爆温度逐渐升高。这表明炸药的粒度越小,其慢烤热感度越高。

2.4 热分解特性

采用差示扫描量热法对亚微米、微米级及数十微米 HMX 进行了测试和分析,升温速率分别为 $2\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 DSC 曲线如图 4 所示。

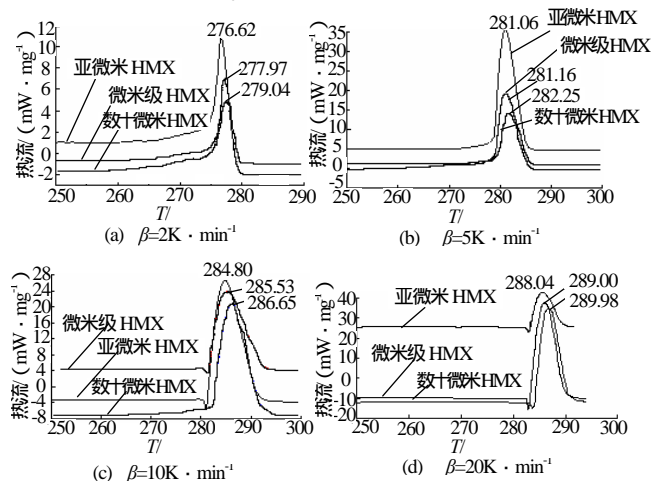


图 4 3 种 HMX 样品不同升温速率的 DSC 曲线图

Fig.4 DSC curves of three HMX samples at different heating rate

从图 4 中可以看出,HMX 的 DSC 曲线只有 1 个放热峰。在相同的升温速率下,放热峰峰温都随着 HMX 粒度的减小而降低。根据不同升温速率下的放热峰峰温,分别采用 Kissinger^[8], Rogers^[9] 和 Arrhenius^[10], 对不同粒度 HMX 的热分解表观活化能、指前因子和 120 下的分解速率常数进行了计算,将求得的热分解表观活化能和式 (1) 求得的 T_{p0} ,代入 Zhang-Hu-Xie-Li^[10] 热爆炸临界温度计算式(式 2),得到不同粒度 HMX 的热爆炸临界温度(T_b),结果见表 2。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad (1)$$

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4RET_{p0}}}{2R} \quad (2)$$

式(1)~(2)中： T_{pi} 为峰温，； T_{p0} 为升温速率趋近于0时的峰温，；b、c、d为常数； T_b 为热爆炸临界温度，。

表2 不同粒度 HMX 的热分解动力学参数

Tab.2 Kinetic parameters of thermal decomposition of HMX with different particle size

样品名称	Kissinger 法		k (120℃) /s ⁻¹	T_{p0} /℃	T_b /℃
	E_k /(kJ·mol ⁻¹)	A_{k_1} /s ⁻¹			
亚微米 HMX	503.56	4.68 ×10 ⁴	5.78 ×10 ⁻²²	272.39	277.39
微米级 HMX	510.42	1.62 ×10 ⁴⁶	2.46 ×10 ⁻²²	275.67	280.67
数十微米 HMX	515.70	4.17 ×10 ⁴⁶	1.26 ×10 ⁻²²	276.73	281.69

从表2中可以看出，HMX热分解表观活化能、分解速率、升温速率趋于0时的峰温和热爆炸临界温度都随着粒度的增大而升高。说明随着粒度的增大，HMX对热的敏感程度有所降低，即粒度越小对热越敏感，其热稳定性越差。这与慢烤试验的结论一致。

3 结论

(1) HMX的火焰感度随其粒度的变化规律十分明显。随着粒度的增加，HMX的火焰感度呈明显的下降趋势。

(2) 在慢烤试验中，随着 HMX 粒度的增大，

其烤爆温度逐渐升高。即粒度越小，慢烤热感度越高。

(3) HMX活化能和热爆炸临界温度随其粒度的增大而逐渐升高。说明粒度越小，HMX的热安性越差。

参考文献：

- [1] 刘玉存,王作山,柴涛,等.HMX 粒度及其级配对塑料粘结炸药冲击波感度和爆炸输出能量的影响[J].兵工学报, 2000 (4): 357-360.
- [2] 张小宁,徐更光,徐军培,等.超细 HMX 和 RDX 撞击感度的研究[J].火炸药学报, 1999 (1): 33-36.
- [3] 刘玉存,王建华,安崇伟,等.RDX 粒度对机械感度的影响[J].火炸药学报, 2004 (2): 7-9.
- [4] 杨斌林,陈荣义,曹晓宏.RDX 炸药粒度对其爆轰性能的影响[J].火工品, 2004 (3): 51-56.
- [5] 黄亨建,杨攀,黄辉,等.原位聚合包覆 HMX 的研究[J].火炸药学报, 2007 (1): 40-43.
- [6] 柴涛,张景林.HMX 粒度、粒度级配对混合传爆药性能影响的研究[J].中国安全科学学报,2000 (3): 71-74.
- [7] 刘玉存,王建华,陆春荣,等.HMX 粒度与爆轰波传播性能的关系研究[J].爆炸与冲击, 2007 (6): 562-566.
- [8] 高大元,董海山,李波涛,等.炸药热分解动力学研究及其应用[J].含能材料,2004(增刊):307-310.
- [9] Rogers R N.Scanning calorimetric determination of vapor-phase kinetics data[J].Analytical Chemistry,1973 ,45(3):596-600.
- [10] 胡荣祖,高胜利,等.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2008.