

文章编号: 1003-1480 (2024) 02-0065-05

高温热刺激下HMX基PBX炸药性能研究

杨佳荟¹, 薛志华¹, 刘意¹, 赵宇光², 张中泽¹, 武碧栋^{1, 3}

(1. 中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051; 2. 辽宁北方华丰特种化工有限公司, 辽宁 抚顺, 113003; 3. 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西 太原, 030051)

摘要: 为了探究高温热刺激对 HMX 基 PBX 炸药性能的影响, 采用 HMX 及氟橡胶 (F2604) 制备了 HMX-F2604 微球, 将微球置于高温烘箱内, 分别在 160 °C 和 200 °C 下加热 1, 4, 8, 12 h, 对高温热刺激前后微球的质量损失率、形貌、流散性、堆积密度、热性能、机械感度和燃烧性能进行了测试。结果表明: 在 160 °C 下加热 1~12 h 的样品各项性能均未发生明显变化; 在 200 °C 下, 加热 1 h 的样品性能未发生明显变化; 加热 4 h 的样品性能变化较小; 加热 8 h 和 12 h 的样品性能遭到严重破坏。

关键词: HMX; 耐热性; 超高温; 热性能

中图分类号: TJ55; TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.02.012

Study on the Performance of HMX Based PBX Explosive under High Temperature Thermal Stimulation

YANG Jia-hui¹, XUE Zhi-hua¹, LIU Yi¹, ZHAO Yu-guang², ZHANG Zhong-ze¹, WU Bi-dong^{1, 3}

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051; 2. Liaoning North Huafeng Special Chemical Co.Ltd., Fushun, 113003; 3. Shanxi Engineering Research Center for Ultrafine Powder, Taiyuan, 030051)

Abstract: In order to investigate the effect of high-temperature thermal stimulation on the performance of HMX based PBX explosives, HMX-F2604 microspheres were prepared using HMX and fluororubber (F2604). The microspheres were placed in a high-temperature oven and heated at 160 °C and 200 °C for 1, 4, 8, 12 h, respectively. The mass loss rate, morphology, flowability, packing density, thermal performance, mechanical sensitivity and combustion performance of the microspheres before and after high-temperature thermal stimulation were tested. The results show that there is no significant change in the various properties of the sample heated at 160 °C for 1~12 h; At 200 °C, there is no significant change in the performance of the sample heated for 1 h; The performance change of the sample heated for 4 h is relatively small; The performance of the samples heated for 8~12 h is severely damaged.

Key words: HMX; Thermal resistance; Ultra-high temperature; Thermal property

奥克托今 (HMX) 是目前军用综合性能最好的猛性炸药之一, 可用作核武器起爆药和固体火箭推进剂的组分^[1]。高聚物粘结炸药 (PBX 炸药) 以高能炸药为主体, 高分子材料为粘结剂, 具有较高的能量密度, 以及优良的机械性能、爆炸性能和安全性能。近几年, HMX 基 PBX 炸药受到广泛研究。王玉玲等^[2]

对 HMX 基 PBX 炸药在 71 °C 高温下进行 196 d 加速老化试验, 研究发现: 随着老化时间增加, 药柱直径缓慢增大; 药柱高度和体积先减小至某一最小值, 然后缓慢增大。Zhao 等^[3]研究表明 HMX/CL20 在老化过程中产生了 HMX/CL20 共晶。董泽霖等^[4]研究了升温速率对 HMX 基大长径比压装装药烤燃响应特性的

收稿日期: 2023-09-22

作者简介: 杨佳荟 (1999-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事含能材料改性技术研究。

通讯作者: 武碧栋 (1985-), 男, 副教授, 主要从事含能材料改性技术研究。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 22005275)。

引用本文: 杨佳荟, 薛志华, 刘意, 等. 高温热刺激下 HMX 基 PBX 炸药性能研究[J]. 火工品, 2024(2): 65-69.

影响。华泽等^[5]通过快速烤燃和慢速烤燃方法研究了 3 种 HMX 基传爆药对高温火焰的敏感程度及响应特性。上述研究主要是通过烤燃试验和老化试验研究 HMX 基 PBX 炸药的热损伤,而对其在短时高温热刺激后物理性能和化学性能变化的研究较少。

本文采用 HMX 及氟橡胶 (F2604) 制备了 HMX-F2604 微球,测试了 160 °C 和 200 °C 热刺激前后 HMX-F2602 微球的质量损失率、形貌、流散性、堆积密度,同时参考 GJB 2178-1994 传爆药安全性试验方法对 HMX-F2602 微球热性能、机械感度及燃烧性能进行了测试,对于预测 HMX 基传爆药剂的热响应安全性具有重要意义。

1 试验

1.1 试剂与仪器

试剂:奥克托今 (HMX),甘肃银光化工集团有限公司;氟橡胶 (F2604);乙酸乙酯 (EA),AR 分析纯,安徽泽升科技有限公司;十二烷基苯磺酸钠 (SDBS),AR 分析纯,上海麦克林生化有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器:微流控芯片,自制;注射泵,LSP01-1A,保定兰格恒流泵有限公司;磁力搅拌水浴锅,HH-WO-5L,上海一科仪器有限公司;超声波细胞粉碎机,VOSHIN-650W,无锡沃信仪器有限公司;差示扫描量热仪,上海盈诺精密仪器有限公司;光学显微镜,深圳市顺华力电子有限公司;扫描电子显微镜,ZEISS Sigma 300,德国 Carl Zeiss AG 公司;高温鼓风干燥箱,DHG-9035A,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 试验样品制备

采用液滴微流控技术制备出品质均一的 HMX-F2604 微球。称取约 0.25 g 微球装入高温反应釜内,放置于预热好的烘箱内,分别在 160 °C 和 200 °C 下加热 1, 4, 8, 12 h, 得到 8 种试验样品。

1.3 测试与表征

采用电子天平 (精度 0.000 0g) 测试热刺激前后 HMX-F2604 微球的质量及堆积密度,堆积密度测试

方法:将样品装入 70 μ L 的圆柱形容容器内,称量装药质量,计算堆积密度,重复测试 4 次取平均值。分别采用光学显微镜和扫描电子显微镜测试热刺激前后 HMX-F2604 微球的宏观和微观形貌。采用差示扫描量热仪分析热刺激前后 HMX-F2604 微球的热性能,测试条件:铝坩埚;样品质量约为 1 mg;氮气气氛;升温速率分别为 5, 10, 20 °C/min,测试温度为 50 ~ 400 °C。依据 GB/T 21567-2008 及 GB/T 21566-2008,分别采用 BAM 撞击感度测试仪和 BAM 摩擦感度测试仪测试热刺激前后 HMX-F2604 微球的撞击感度和摩擦感度,测试条件:温度为 20 ~ 25 °C;相对湿度小于 40%。采用高速摄影机拍摄热刺激前后 HMX-F2604 微球的燃烧过程,样品质量为 50 mg。

2 结果与讨论

2.1 热刺激失重率

根据不同温度热刺激前后 HMX-F2604 微球的质量计算失重率,如表 1 所示。由表 1 可知,同一温度下,随着热刺激时间增加,样品失重率逐渐增加。在 160 °C 条件下,加热 1 h 样品未失重;加热 4, 8, 12 h, 样品失重率均小于 1%,失重不明显。在 200 °C 条件下,加热 4 h 后样品失重率大于 1%,失重明显。

表 1 不同温度的热刺激下 HMX-F2604 微球失重率
Tab.1 Weight loss of HMX-F2604 microspheres under thermal stimulation at different temperatures

热刺激温度/°C	热刺激时间/h	原始药量/g	失重/g	失重占比/%
160	1	0.269 9	0	0
160	4	0.293 9	0.000 9	0.31
160	8	0.270 0	0.001 9	0.70
160	12	0.309 1	0.002 8	0.91
200	1	0.251 9	0.001 3	0.52
200	4	0.229 8	0.003 6	1.57
200	8	0.270 6	0.009 3	3.44
200	12	0.211 4	0.014 9	7.04

2.2 颜色与形貌

HMX-F2604 微球热刺激前后颜色变化情况如图 1 所示,宏观形貌照片如图 2 ~ 3 所示。由图 1 可见,热刺激后,样品均出现了不同程度的变色发黄和结块,在 200 °C 下加热 4, 8, 12 h 后,样品碳化程度严重。由图 2 可见,在 160 °C 条件下,加热 1 h 后,微球表面无明显变化;加热 4, 8, 12 h 后,少量微球出

现均匀变黄的情况。由图3可见，在200℃条件下，大部分微球均出现不同程度的变黄，并且，随着热刺激时间增加，微球颜色加深，破碎的微球数量增加，表明样品力学性能变差。此外，团聚在一起的微球较分散的微球，其表面碳化程度更严重，这是由于团聚后体积变大，受到的热量更容易累积，并且粘连后的微球存在更多缺陷，更易引发热分解。



图1 HMX-F2604微球热刺激前后颜色变化情况

Fig.1 Color changes of HMX-F2604 microspheres before and after thermal stimulation

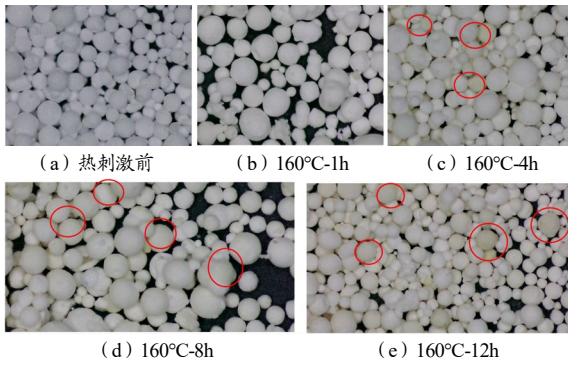


图2 光学显微镜下160℃热刺激后微球形貌

Fig.2 Microsphere morphology after thermal stimulation at 160℃ under optical microscope

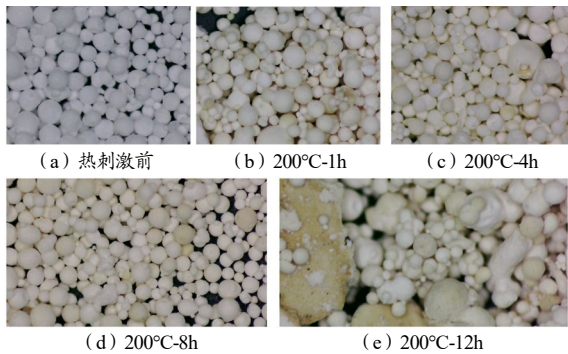


图3 光学显微镜下200℃热刺激后微球形貌

Fig.3 Microsphere morphology after thermal stimulation at 200℃ under optical microscope

HMX-F2604微球热刺激前后微观形貌的SEM图如图4所示。由图4可见，热刺激后样品表面出现孔隙。温度一定时，随着热刺激时间增加，样品表面孔隙数量变多、直径变大；时间一定时，热刺激温度越

高，样品孔隙数量越多。这是由于HMX-F2604微球受到高温热刺激时，其炸药组分会发生热分解，释放气体而产生孔隙；并且，随着热刺激温度升高、时间增长，样品内更多的炸药组分发生热分解，导致孔隙数目增多、直径变大。

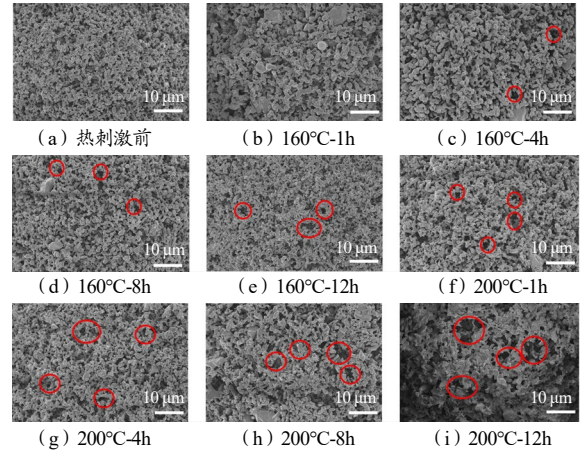


图4 HMX-F2604微球热刺激前后的SEM图

Fig.4 SEMs of HMX-F2604 microspheres before and after thermal stimulation

2.3 流散性和假密度

采用休止角法^[6]测试热刺激前后HMX-F2604微球的流散性，试验药量为0.2g，结果如图5所示。

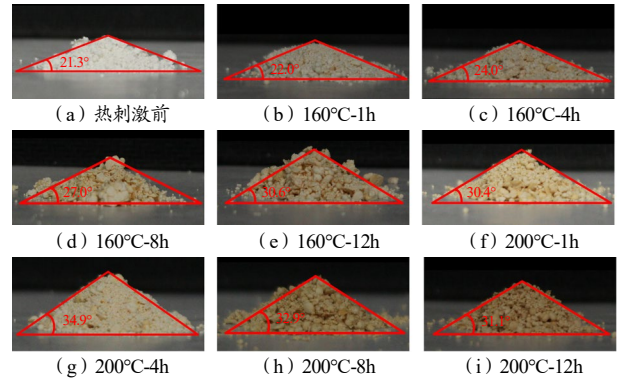


图5 HMX-F2604微球热刺激前后的流散性堆积图

Fig.5 Dispersion stacking diagram of HMX-F2604 microspheres before and after thermal stimulation

由图5可见，未经过高温热刺激的样品休止角为21.3°，流散性很好；样品在160℃下加热1，4，8，12h的休止角分别为23.0，24.0，27.0，30.6°，即随着热刺激时间增加，样品休止角的度数增大，表明样品的流散性变差。这是由于在160℃热刺激过程中，样品中少量炸药组分发生热分解反应，局部放出热量，造成样品粘连、不规则程度增加，因此流散性变差。样品在200℃下加热1，4，8，12h的休止角分别为30.4，34.9，32.9，31.1°，休止角度数先增大后

减小,但均大于未经过热刺激的微球休止角。这是由于高温造成样品粘连不规则程度增加、流散性变差,但 200 °C 下加热时间大于 8 h 后,样品变得易碎,部分微球破碎粒度变小造成堆积后样品高度变低,因此其休止角较加热 1 h 和 4 h 的样品变小,流散性变好。

热刺激前后 HMX-F2604 微球的堆积密度见表 2。由表 2 可知,热刺激后样品的堆积密度均比未经热刺激样品的堆积密度小。温度一定时,随着热刺激时间增加,样品的堆积密度变小;时间一定时,随着热刺激温度升高,样品的堆积密度变小。这是由于热刺激使样品流散性变差,更易堆积,并且微球内炸药组分分解,单个微球的质量变小。

表 2 HMX-F2604 微球热刺激前后堆积密度

Tab.2 HMX-F2604 microsphere loose density before and after thermal stimulation

实验样品	装药质量 $m/(g \cdot cm^{-3})$	堆积密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$	堆积密度平均值 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$
无热刺激	0.027 9	0.398 571	0.397 857
	0.028 1	0.401 429	
	0.278 0	0.397 143	
	0.276 0	0.394 286	
160°C-1h	0.025 8	0.368 571	0.374 643
	0.026 5	0.378 571	
	0.025 7	0.367 143	
	0.026 9	0.384 286	
160°C-4h	0.025 7	0.367 143	0.362 500
	0.026 0	0.371 429	
	0.024 0	0.342 857	
	0.025 8	0.368 571	
160°C-8h	0.024 7	0.352 857	0.358 929
	0.025 4	0.362 857	
	0.025 1	0.358 571	
	0.025 3	0.361 429	
160°C-12h	0.024 8	0.354 286	0.358 571
	0.025 4	0.362 857	
	0.025 1	0.358 571	
	0.025 1	0.358 571	
200°C-1h	0.025 1	0.358 571	0.355 000
	0.026 0	0.371 429	
	0.023 7	0.338 571	
	0.024 6	0.351 429	
200°C-4h	0.022 0	0.314 286	0.339 643
	0.024 3	0.347 143	
	0.024 0	0.342 857	
	0.024 8	0.354 286	
200°C-8h	0.022 4	0.320 000	0.315 714
	0.021 6	0.308 571	
	0.022 1	0.315 714	
	0.022 3	0.318 571	
200°C-12h	0.020 7	0.295 714	0.300 357
	0.021 3	0.304 286	
	0.021 5	0.307 143	
	0.020 6	0.294 286	

2.4 热性能

热分解反应是评价炸药性能的重要特征之一,测

试升温速率为 5, 10, 20 °C·min⁻¹ 时 HMX-F2604 微球的热力学和动力学参数,并依据 Ozawa 方程计算其热分解活化能 E_a ,如表 3 所示。由表 3 可见,热刺激后样品的分解峰温无明显变化,热分解活化能大幅降低,热稳定性降低。160 °C 下加热 12 h 内和 200 °C 下加热 4 h 内,样品的热分解活化能较未经热刺激的样品变化不大,其热稳定性未受到明显破坏。200 °C 下加热 8 h 以上,样品的热分解活化能明显降低,表明其热稳定性受到破坏。

表 3 样品热力学和动力学参数

Tab.3 Thermodynamic and kinetic parameters of the sample

样品	$T_{p5}/^{\circ}C$	$T_{p10}/^{\circ}C$	$T_{p20}/^{\circ}C$	$T_{p0}/^{\circ}C$	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2
无热刺激	280.22	284.50	288.56	274.44	429.41	0.999 6
160°C-1h	280.45	284.58	288.98	275.03	420.41	0.999 8
160°C-4h	280.10	284.12	288.76	274.95	413.19	0.998 6
160°C-8h	280.10	284.27	288.89	274.69	407.48	0.999 4
160°C-12h	280.55	284.35	289.18	275.83	414.12	0.995 9
200°C-1h	279.80	283.54	288.45	275.20	411.55	0.994 6
200°C-4h	280.29	283.96	288.92	275.83	412.68	0.993 3
200°C-8h	280.68	285.39	291.28	274.79	338.73	0.996 6
200°C-12h	280.99	286.00	291.38	274.43	346.98	0.999 7

注: T_{p5} , T_{p10} , T_{p20} 分别为升温速率 5, 10, 20 °C·min⁻¹ 时样品的分解峰温; T_{p0} 为未经热刺激的样品的分解峰温。

2.5 机械感度

HMX-F2604 微球热刺激前后的机械感度见表 4。由表 4 可知,热刺激后 HMX-F2604 微球的撞击感度明显升高,这是由于热刺激使样品中的少量炸药组分分解形成缺陷,这些缺陷在反应过程中更易形成热点;同时热刺激降低了样品的热分解活化能,使热点更易成长,进而导致爆燃爆炸。但热刺激对 HMX-F2604 微球摩擦感度的影响不明显。

表 4 HMX-F2604 微球热刺激前后的机械感度

Tab.4 HMX-F2604 microsphere loose density before and after thermal stimulation

样品	撞击感度/J	摩擦感度/N
无热刺激	11	216
160°C-1h	7	192
160°C-4h	4	192
160°C-8h	4	192
160°C-12h	6	216
200°C-1h	4	216
200°C-4h	4	240
200°C-8h	2	240
200°C-12h	3	216

2.6 燃烧性能

热刺激前后 HMX-F2604 微球燃烧过程的高速摄影照片如图 6 所示。

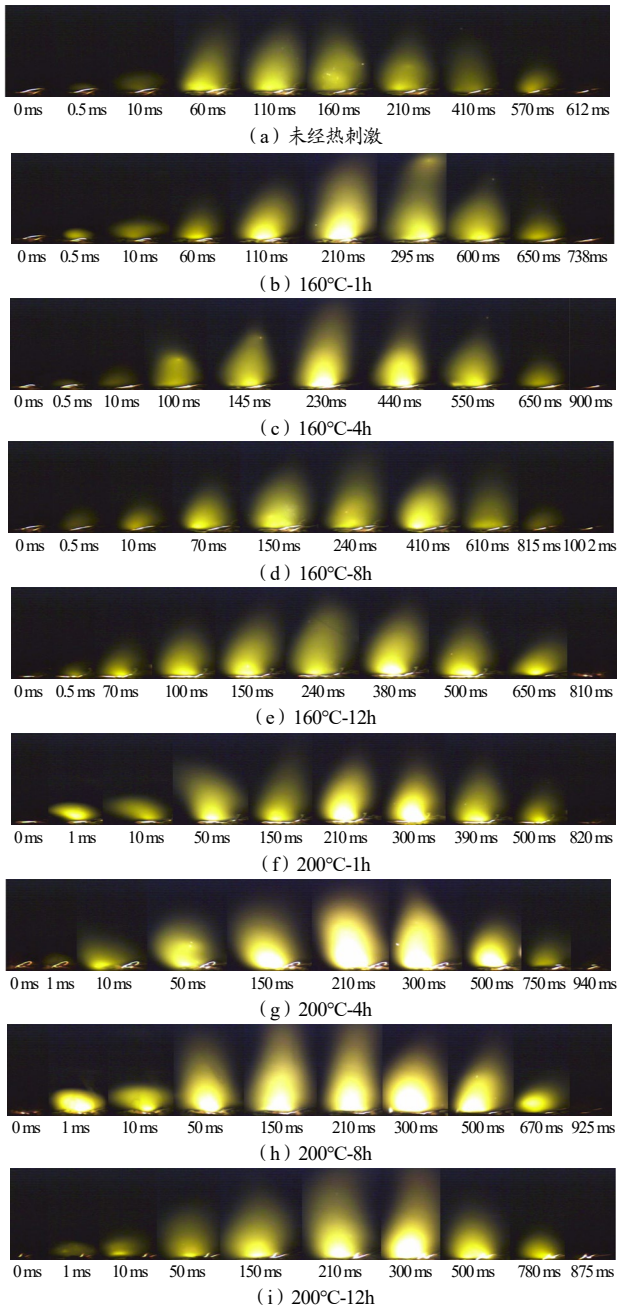


图6 HMX-F2604微球热刺激前后的燃烧过程

Fig.6 Combustion process of HMX-F2604 microspheres before and after thermal stimulation

图6可见, HMX-F2604微球经热刺激后的燃烧火焰更加明亮, 并且火焰持续时间也 longer。在160℃下加热1, 4, 8h的样品火焰持续时间随着热刺激时间的增加而变长, 而加热12h的样品火焰持续时间较1~8h的样品变短。在200℃热刺激下, 样品的火焰持续时间也呈现出先增长后缩短的趋势。这是由于样品包覆了氟橡胶, 对其充分燃烧起到了一定阻碍, 而热刺激后样品表面形成孔隙, 使其燃烧更充分, 持续时间变长。但随着热刺激温度升高、时间增长, 样品

中更多的HMX分解, 导致其燃烧火焰持续时间变短。

3 结论

(1) HMX基PBX炸药受到高温热刺激后, 颜色由白色变为黄色, 并逐渐加深为褐色。热刺激使炸药出现质量损失, 并且随着热刺激温度升高、时间增加, 质量损失增多且损失速率加快。

(2) 在160℃条件下, 加热1h, 样品各项性能无明显变化; 加热4~12h, 样品有轻微失重, 宏观形貌轻微变化, 微观表面开始产生微孔, 流散性变差, 堆积密度减小, 活化能降低, 撞击感度升高, 火焰燃烧时间先增长后减短。

(3) 200℃热刺激后样品失重变得明显, 宏观形貌发生明显变化, 微观孔隙增多, 流散性随热刺激时间先变差再变好, 堆积密度减小, 撞击感度升高, 火焰燃烧时间先增长后缩短。

(4) 在160℃环境下12h内以及200℃环境下4h内的热刺激对HMX-F2604微球安全性影响较小。

参考文献:

- [1] 陈中一. 四川含硫天然气超深井试油的实践与认识[J]. 天然气工业, 1998(02): 49-52.
- [2] 王玉玲, 余文力, 肖秀友, 等. 热老化对HMX基高聚物粘结炸药尺寸的影响研究[J]. 火工品, 2014(5): 25-27.
- [3] Zhao X, Fu X, Zhang G, et al. Study on the cocrystallization mechanism of CL-20/HMX in a propellant aging process through theoretical calculations and experiments[J]. ACS omega, 2022, 7(8): 7361-7369.
- [4] 董泽霖, 屈可朋, 胡雪垚, 等. 升温速率对HMX基大长径比压装药烤燃特性的影响研究[J]. 火工品, 2023(4): 56-60.
- [5] 华泽, 刘天生, 王凤英, 等. 三种典型传爆药烤燃研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(02): 152-156, 162.
- [6] GELDART D, ABDULLAH E C, HASSANPOUR A, et al. Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose[J]. Chinese Particuology, 2006, 4(3): 104-107.