

文章编号:1006-9941(2008)06-0698-05

制备工艺对 HMX 机械感度和热分解特性的影响

宋小兰^{1,2}, 安崇伟¹, 郭效德¹, 刘宏英¹, 张景林², 李凤生¹

(1. 南京理工大学 国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094;

2. 中北大学 化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要:采用对原料奥克托今(HMX)筛分、球磨和溶剂/非溶剂重结晶等三种方法,制备出了不同形貌和粒度的 HMX 粉末。利用激光粒度仪和扫描电子显微镜(SEM)对样品进行了表征,并进行了撞击感度、摩擦感度及 DSC 测试,计算了三种 HMX 样品的表观热分解活化能。结果表明,筛分法制备的 HMX 样品,随着样品 d_{50} 的减小,其机械感度没有明显的变化规律;球磨法制备的 HMX 样品,随着样品 d_{50} 的减小,其撞击感度降低、摩擦感度升高;溶剂/非溶剂法制备的 HMX 样品,随着样品 d_{50} 的减小,撞击和摩擦感度均降低。球磨法制备的 HMX 热分解活化能的平均值为 $262.184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,明显高于溶剂/非溶剂法($238.902 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和筛分法($242.343 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

关键词:材料学;奥克托今(HMX);球磨;溶剂/非溶剂;机械感度;热分解

中图分类号:TJ55; V512

文献标识码:A

1 引 言

奥克托今(HMX)是极具应用前景的高能硝胺类炸药,其安全性能的优劣,是决定其能否有效使用的一项关键因素^[1-2]。影响炸药安全性能的因素很多,如自身物化结构、药柱直径、装药密度、晶形以及粒度等,而不同的制备方法所获得的炸药的粒度和形貌差别很大,会直接影响炸药的各项安全性能,相关研究近年来已引起了国内外学者的普遍关注^[3]。

目前有关硝胺类炸药粒度与摩擦感度关系的研究结果并不完全一致,其主要原因是研究所采用样品的制备方法各不相同。如刘玉存等^[4]采用筛分法和喷射细化法制备了不同粒度的 RDX,发现其摩擦感度随粒度的减小几乎呈线性下降趋势,而杨斌林等人利用重结晶法以及筛分法制备的 RDX,其粒度与摩擦感度之间并没有明显的变化规律^[5]。此外由筛分法得到的 HMX 的摩擦感度随着粒度的减小而升高^[6]。实际上,不同制备方法所获得的炸药颗粒的形貌各不相同,即使在粒度和粒度分布大致相同的情况下,其感度也会大相径庭,因此,制备方法的选择是影响炸药感度变化规律及其爆轰性能的一个重要因素^[7-9]。

为此,本课题组采用三种方法制备了不同形貌和

粒度的 HMX,研究和对比了它们的机械感度和热分解性能,为进一步了解 HMX 的安全性能提供了依据。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

试剂:原料 HMX ($d_{50} = 85.9 \mu\text{m}$, $d_{90} = 258.2 \mu\text{m}$), 八〇五厂;聚乙二醇辛基苯基醚(OP)(A. R.)、二甲基亚砷(A. R.),上海化学试剂有限公司。

仪器:粒度分析采用英国马尔文公司 Master Sizer 激光粒度分析仪;形貌分析采用德国 LEO 公司 LEO-1530VP 场发射扫描电镜(SEM);撞击感度测试采用 HGZ-1 型撞击感度仪;摩擦感度测试采用 WM-1 型摆式摩擦感度仪;DSC 测试采用美国 TA 公司 TA-Q600 热分析仪。

2.2 样品的制备

2.2.1 筛分法制备

首先,在室温下将 50 g 原料 HMX 粉末放入 1000 mL 工业酒精中超声分散 10 min,形成均匀的乳白色悬浊液。然后,在超声、搅拌的同时,将该悬浊液用微型电泵抽出,形成一股速度较快的液体射流,来冲击两个合在一起的筛子(孔径不同),收集两个筛子之间的 HMX 作为一种粒度的样品,并将穿过筛子的剩余悬浊液倒回盛有原料的烧杯中继续超声、搅拌。由大到小依次更换不同孔径的筛子,最终得到 d_{50} 分别为 230, 125, 82, 63, 21, 3.26 μm 的 HMX 样品。

2.2.2 球磨法制备

以锆珠(直径 $\Phi = 0.8 \sim 2.5 \text{ mm}$)为磨球、工业酒精为介质,采用 LG 球磨机对原料 HMX 进行了球磨粉碎。

收稿日期:2008-02-29;修回日期:2008-07-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50602024)

作者简介:宋小兰(1977-),女,博士研究生,主要从事含能材料安全性能方面研究。e-mail: songxiaolan00@126.com

通讯联系人:李凤生, 博导。

称取 120 g 原料 HMX 放入 1000 mL 工业酒精中超声分散 10 min 后倒入样品(取样)槽中,开启电源进行湿法循环球磨。通过对球磨时间和介质流速的控制,得到 d_{50} 分别为 56, 21, 10.9, 4.5, 0.6 μm 的 HMX 样品。

2.2.3 溶剂/非溶剂法制备

首先将 40 g 原料 HMX 粉末溶解于 300 mL 二甲亚砜(溶剂)中,平均分成 4 份。将这 4 份溶液分别加热至不同的温度后,加入到溶有少许 OP 的去离子水中(非溶剂, 5 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$),通过溶剂与非溶剂之间的正加(溶剂滴加入非溶剂中)或反加,以及对溶剂与非溶剂之间温度差和搅拌速度的调节,最终制得 d_{50} 分别为 16.1, 10.2, 4.8, 2.98 μm 的 HMX 样品。

2.3 样品的表征

利用激光粒度仪对三种方法制备的 HMX 样品的粒度及其粒度分布进行了测试,粒度频率分布规律见图 1。

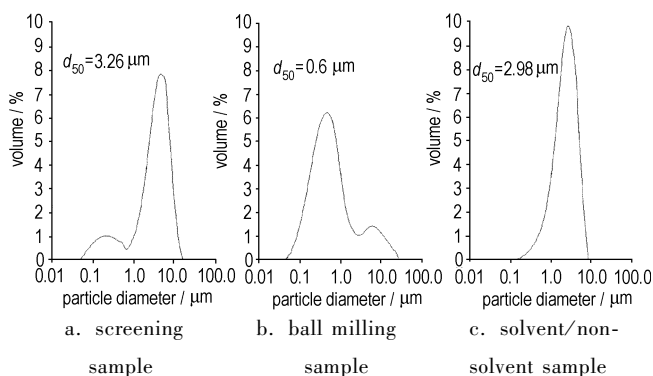


图 1 不同制备方法的 HMX 样品的粒度分布

Fig. 1 Size distribution curves of HMX samples from different preparation methods

从图 1 可以看出,三种 HMX 样品的粒度分布存在明显的差异。筛分法制备的 HMX 样品的粒度频率分布图上呈现为主、次两个分布峰,但其大部分颗粒尺寸处于微米级。球磨法制备的 HMX 样品具有较大的粒度分布宽度,其频率分布呈主、次两个分布峰(约在

0.05 ~ 1 μm 区间和 1 ~ 30 μm 区间),大部分颗粒的尺寸为亚微米级。溶剂/非溶剂法制备的 HMX 样品具有较窄的粒度分布宽度,在 0.1 ~ 10 μm 之间只呈现出一个很强的分布峰。

三种方法制备的 HMX 样品的形貌如图 2 所示。可以看出,筛分法制备的 HMX 样品其粒子尺寸差异较大,多呈无规则的多面体状且表面粗糙,样品分散性较差。湿法球磨技术是对 HMX 颗粒球形化处理的一种良好方法,制备的样品粒子基本呈球形,团聚程度低。溶剂/非溶剂法制备的 HMX 样品其颗粒呈针(片)状,分散性较好。

2.4 样品性能测试

撞击感度测试按照 GJB772A - 97 中“特性落高法”,选取 5 kg 落锤,每发称样(35 ± 1) mg,每组试样 25 发,每组样品共进行 4 次平行试验。

摩擦感度测试按照 GJB772A - 97 中“爆炸概率法”,选取试验摆角为(80 ± 1) $^{\circ}$,表压为 3.0 MPa,每发取样为(20 ± 1) mg,每组试验 25 发,每种样品共进行 4 次平行试验。DSC 测试中,用 N_2 气氛(流速为 10 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$),铝制坩埚,取样量为 1 ~ 3 mg,升温速率为 5, 10, 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 机械感度研究

3.1.1 撞击感度

图 3 是三种不同方法制备的 HMX 样品撞击感度的变化趋势。对于筛分法制备的 HMX 样品,其粒度与撞击感度之间无明显的变化规律。但对于球磨法制备的 HMX 样品,随着粒度的减小,其特性落高 H_{50} 基本呈升高的趋势。尤其在 0.6 ~ 21 μm 区间内,该趋势十分明显,说明此区间内球形化 HMX 的撞击感度随粒度的减小而降低。溶剂/非溶剂法制备的 HMX 样品,在 2.98 ~ 16.1 μm 的范围内,随着粒度的减小,其特性落高 H_{50} 呈线性升高的趋势。

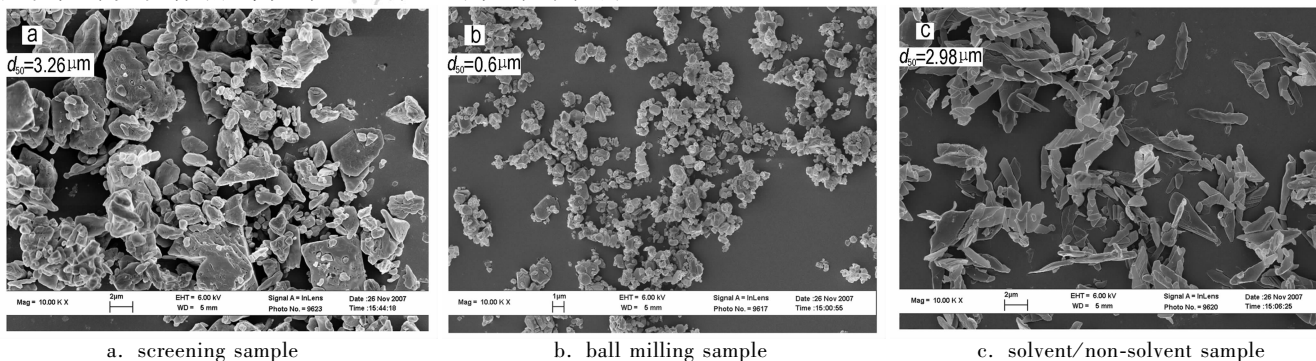


图 2 不同制备方法的 HMX 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of HMX samples from different preparation methods

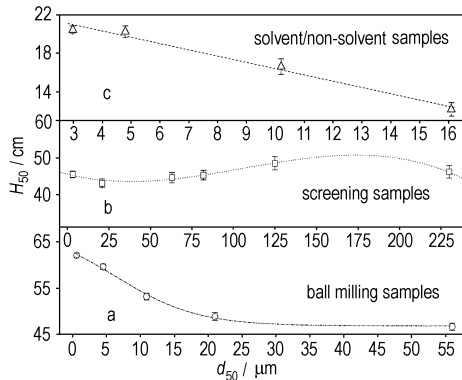


图 3 不同制备方法的 HMX 撞击感度变化趋势
Fig. 3 Curves of impact sensitivity of HMX samples from different preparation methods

对比三种方法制备的 HMX 样品(粒径中值 d_{50} 接近条件下)可以发现,溶剂/非溶剂法制备 HMX 样品的特性落高 H_{50} 值明显低于球磨法和筛分法制备的 HMX 样品,这说明针形 HMX 粒子对外界的机械撞击作用十分敏感,而球形化 HMX 粒子的撞击感度最低。

3.1.2 摩擦感度

图 4 是不同方法制备的 HMX 摩擦感度的变化趋势。对于筛分法制备的 HMX 样品,其摩擦爆炸百分数的平均值为 $\bar{P} = 32\%$,并没有明显的变化规律。但对于球磨法制备的 HMX 样品,其摩擦爆炸百分数(P)随粒度的减小而逐渐升高。溶剂/非溶剂法制备的 HMX 样品的试验结果与球磨法的正好相反,即随着样品 d_{50} 的减小,摩擦爆炸百分数呈指数趋势逐渐降低。此外,将三种 HMX 样品进行对比后发现,筛分法制备的样品对摩擦作用最钝感,而球磨法和溶剂/非溶剂法所制备样品的摩擦感度均较大。

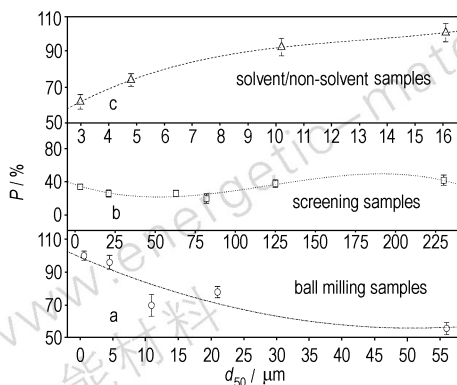


图 4 不同制备方法的 HMX 摩擦感度变化趋势
Fig. 4 Curves of friction sensitivity of HMX samples from different preparation methods

综上所述,不同制备方法的 HMX 机械感度随粒度的变化规律各不相同,分析认为炸药颗粒形貌的变化影响了试验过程中热点的形成机制^[10]。在摩擦感度试验中,颗粒间的摩擦生热是产生热点主要原因。球磨法制备的球形 HMX 颗粒间的接触面积以及密实程度很高,在摩擦过程中会产生更多的热量,且粒度越小的球形颗粒间的接触面积越大,摩擦所产生的热量越多,易形成热点而导致爆炸。溶剂/非溶剂法所获得样品易产生晶体缺陷,且越大的颗粒包含的晶体缺陷越多,在摩擦作用下中晶体极易碎裂,导致摩擦生热和反应活性点增多,更有利于热点的形成。在撞击感度试验中,晶体缺陷是产生热点的主要因素。在受外界冲击作用时,作用力会沿着炸药颗粒的弱晶面发生纹裂、碎裂、错动而产生热点。溶剂/非溶剂法制备的 HMX 晶体缺陷较多,在受到撞击压缩时,晶体缺陷处极易被挤压、碎裂,从而形成热点导致爆炸。

粒度级配原理也可以很好地解释本文中的试验现象。由前面的分析可知,球磨法和筛分法制备的 HMX 样品的粒度分布均比较宽。所不同的是,球磨的 HMX 样品中细颗粒所占比例较大,而筛分的 HMX 样品中粗颗粒所占比例较大。通常,在两种粗细级配的混合颗粒群中,当细颗粒所占比例大时,大量的细颗粒填充在粗颗粒周围,增多了大颗粒周围的支撑点,使得大颗粒在受到外界作用时不容易破碎。此外,由于大量细颗粒填充在粗颗粒周围,系统中孔隙量增多,而孔隙尺寸减小。在热点理论中,含能材料内部或颗粒之间孔隙的绝热压缩是产生热点的重要方式,孔隙尺寸的减小不利于形成足够大尺寸的热点而引发爆炸。

3.2 热分解性能

图 5 为三种方法制备的 HMX 样品在不同升温速率(5、10 和 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)下的 DSC 图谱。可以看出,随着升温速率的减小,HMX 热分解放热峰温度逐渐降低,热分解放热量(DSC 曲线中放热峰的积分面积)逐渐减小。对于三种方法制备的 HMX 样品,其相同升温速率下的起始和放热峰所对应的温度无显著差异。

采用 Kissinger 法来求解各种样品的活化能^[11]:

$$\ln \frac{\beta}{T_r^2} = \ln \frac{R \cdot Z}{E_a} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_r} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; T_r 为分解放热峰所对应的温度, K ; E_a 为表观热分解活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数; Z 为指前因子。为了使计算结果更加准确,每个 HMX 样品最终的表观热分解活化能(\bar{E}_a)由式(2)中三组活化能数据的平均值来表示。

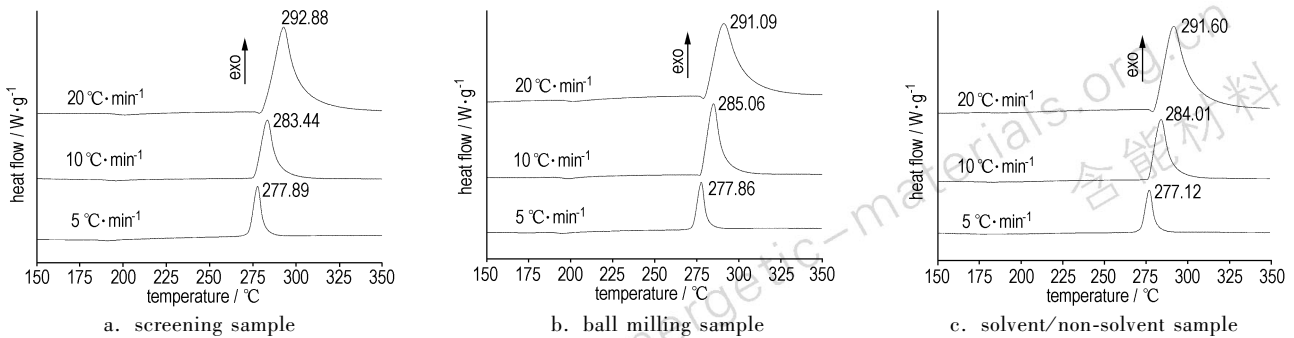


图 5 三种方法制备的 HMX 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of HMX samples from different preparation methods

$$\bar{E}_a = [E_{a(5-10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1})} + E_{a(5-20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1})} + E_{a(10-20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1})}] / 3 \quad (2)$$

式中, $E_{a(5-10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1})}$ 、 $E_{a(5-20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1})}$ 和 $E_{a(10-20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1})}$ 分别为式(1)中利用每两组不同升温速率下的 DSC 数据所计算出的活化能。

图 6 为各种 HMX 样品表观热分解活化能(\bar{E}_a)的变化趋势。可以看出,同种方法制备的 HMX 样品,其 \bar{E}_a 和 d_{50} 之间都没有明显的规律。但对比三种方法制备的 HMX 样品后发现,球磨法制备的 HMX 样品 \bar{E}_a 的平均值($\overline{(\bar{E}_a)} = 262.184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)要明显高于筛分法($\overline{(\bar{E}_a)} = 242.343 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和溶剂/非溶剂法($\overline{(\bar{E}_a)} = 238.902 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)制备的 HMX 样品。这说明球磨法制备的 HMX 不易发生热分解,而溶剂/非溶剂法制备的 HMX 最易发生热分解。

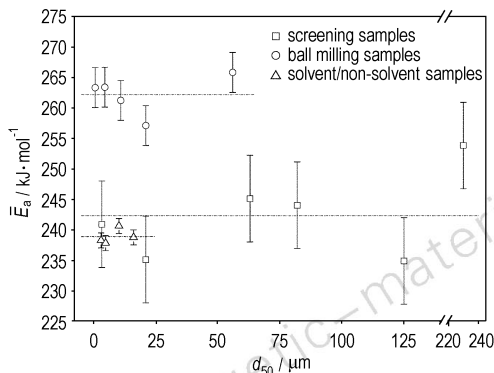


图 6 不同方法制备的 HMX 样品表观热分解活化能变化趋势

Fig. 6 Curves of \bar{E}_a of HMX samples from different preparation methods

溶剂/非溶剂法制备的 HMX 表现出较低的表现热分解活化能,究其原因 d_{50} 并不能代表针形颗粒真实的物理尺寸。因为在一个针形粒子的两端(即“针尖”),它的尺寸可以小到亚微米级甚至纳米级,且 d_{50} 越小,包含在样品中的“针尖”数量越多、越细。它们

在加热过程中会首先分解产生热量,当热量积累大于热量散失时,体系温度会不断攀升,这样又促进了样品的热分解,最终导致了热爆炸。

4 结 论

采用三种制备方法可以得到不同形貌和粒度的 HMX 颗粒,其中,湿法球磨是制备球形化 HMX 的一种重要方法。三种不同制备方法的 HMX 机械感和热分解特性相差很大,对于筛分法制备的无规则多面体状 HMX,随着样品 d_{50} 的减小,其机械感没有明显的变化规律;对于球磨法制备的球形化 HMX,随着样品 d_{50} 的减小,其撞击感度降低,但摩擦感度升高;对于溶剂/非溶剂法制备的针形 HMX,随着样品 d_{50} 的减小,其撞击和摩擦感度均降低。另外,球磨法制备 HMX 的热分解活化能普遍高于对应粒度接近的另外两种方法制备的 HMX 样品的热分解活化能。

参考文献:

- [1] 杨光成, 聂福德. 超细 HMX 的制备与表征[J]. 含能材料, 2004, 12(6): 350-357.
YANG Guang-cheng, NIE Fu-de. Preparation and characterization of ultrafine HMX particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 350-357.
- [2] Siviour C R, Gifford M J, Walley S M, et al. Particle size effects on the mechanical properties of a polymer bonded explosive [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 1255-1258.
- [3] 宋小兰, 郭效德, 张景林, 等. 粒度及粒度分布对硝酸胺类炸药及其混合炸药安全性能的影响 [J]. 火工品, 2007(4): 17-21.
SONG Xiao-lan, GUO Xiao-de, ZHANG Jing-lin, et al. Dependence of size and size distribution on safety performance of nitroamine explosives and the multi-component explosive [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007(4): 17-21.
- [4] 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, 27(2): 7-9.
LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, AN Chong-wei, et al. Effect of particle

- size of RDX on mechanical sensitivity[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 7-9.
- [5] 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): 50-56.
YANG Bin-lin, CHEN Rong-yi, CAO Xiao-hong. Influence of particle size of RDX on the detonation properties[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2004(3): 50-56.
- [6] 陈天石, 张玉若, 张英浩. HMX 粒度对其机械感度的影响研究[J]. *四川兵工学报*, 2006(5): 27-28.
CHEN Tian-shi, ZHANG Yu-ruo, ZHANG Ying-hao. Study on the influence of particle size on the mechanical sensitivity of HMX[J]. *Sichuan Ordnance Journal*, 2006(5): 27-28.
- [7] 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.
ZHANG Xiao-ning, XU Geng-guang, XU Jun-pei, et al. A study about impact sensitivity of ultrafine HMX and RDX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999(1): 33-36.
- [8] 吕春玲, 张景林. 粒度对 HMX 撞击感度的影响[J]. *爆炸与冲击*, 2003, 23(5): 472-474.
Lü Chun-ling, ZHANG Jing-lin. Influence of particle size on the impact sensitivity of HMX[J]. *Explosion & Shock Waves*, 2003, 23(5): 472-474.
- [9] Shuji Ye, Kenichi Tonokura, Mitsuo Koshi. Energy transfer rates and impact sensitivities of crystalline explosives[J]. *Combustion & Flame*, 2003, 132: 240-246.
- [10] Armstrong R W, Ammon H L, Elban W L, et al. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 303-313.
- [11] Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics in solids[J]. *Annual Reviews of Physics and chemistry*, 1997, 48: 125-149.

Effect of Preparation Methods on Mechanical Sensitivity and Thermal Decomposition of HMX

SONG Xiao-lan^{1,2}, AN Chong-wei¹, GUO Xiao-de¹, LIU Hong-ying¹, ZHANG Jing-lin², LI Feng-sheng¹

(1. National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing 210094, China;

2. North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Three kinds of HMX samples with different morphologies and particle sizes were prepared by screening, ball milling or solvent/non-solvent methods, respectively, and characterized by laser granularity measurement and scanning electron microscope (SEM). The mechanical sensitivity and thermal decomposition of the samples were studied by impact sensitivity test, friction sensitivity test and DSC analysis. Results show that there are no obvious trends of the mechanical sensitivities depending on its d_{50} for screening samples. However, for ball milling samples, the impact sensitivity reduces, and the friction sensitivity increases as its d_{50} decreases. For solvent/non-solvent samples, both the impact sensitivity and friction sensitivity decrease as its d_{50} decreases. Moreover, the average value of activation energy of thermal decomposition for ball milling samples is $262.184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which is much higher than that ($238.902 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $242.343 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) for the samples prepared by solvent/non-solvent and screening methods.

Key words: materials science; HMX; ball milling; solvent/non-solvent; mechanical sensitivity; thermal decomposition