

文章编号: 1006-9941(2012)06-0754-04

RDX 基含铝炸药的特性落高能与热爆发参数的关系

郑亚峰¹, 常海¹, 张修博², 刘子如¹, 陆洪林¹, 任晓宁¹, 王晓红¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 71625 部队, 河南信阳 464000)

摘要: 分别采用热爆发延滞期试验和撞击感度试验测定了 12 种不同 RDX 和铝粉含量的含铝炸药的 5 s 爆发点 (T_b) 和特性落高 (H_{50}), 并根据实验数据计算出热爆发参数 (E_b 和 $\ln A$) 和特性落高能 (E_{dr})。结果表明: 随着 RDX 含量的增加, 特性落高先减小后逐渐升高, 特性落高能 (E_{dr}) 与热爆发参数 (T_b 、 E_b 和 $\ln A$) 之间存在线性关联关系。

关键词: 物理化学; 热感度; 特性落高; 热爆发活化能; RDX 基含铝炸药

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.020

1 引言

热感度与撞击感度是评价含能材料安全性能的二种类型试验,前者是衡量材料的热刺激敏感性,而后者是衡量材料的机械刺激敏感性。国内外许多专家、学者^[1-4]从“热点理论”出发,普遍认为撞击或摩擦的机械刺激能转变为热能,产生的“热点”引发是机械感度的成因。从“活化能”的物理意义来说,能够发生热爆发是因为有足够量的活化分子越过了某个“能垒”发生了分解反应,该“能垒”就是“活化能”。与热爆发一样,受机械刺激是否会爆发也应该存在一个“阈值能量”,衡量撞击感度的特性落高 (H_{50}) 能够表示这种能,它是位能转变为动能再转变为热能,因此,从特性落高 (H_{50}) 计算的特性落高能 (E_{dr}) 与这种“阈值能量”有关。基于上述原因,在已报道相关研究工作^[5-6]的基础上,本文进一步研究分析了 RDX 基含铝炸药的热爆发参数 (T_b 、 E_b 和 $\ln A$) 与特性落高能 (E_{dr}) 之间的关系,为表征含铝炸药各种感度之间的关联提供理论和试验数据。

2 实验

2.1 材料及仪器

RDX, II 类,甘肃银光化学工业集团有限公司; 铝粉,直径为 13 μm ,中国铝业股份有限公司西北铝加工分公司。

爆发点测试仪,西安近代化学研究所,药量 30 mg; WLF-1 型落锤感度仪,西安近代化学研究所,落锤质量 5 kg,药量 (50 ± 1) mg,试验分 2 组,每组 25 发。

2.2 样品的制备

采用直接法制备 RDX 基含铝炸药,即将黏结剂用乙酸乙酯加热到 50 $^{\circ}\text{C}$ 溶解,加入 RDX、铝粉,然后边搅拌边加热,将乙酸乙酯挥发掉后即制成样品,具体配方见表 1。

表 1 RDX 基含铝炸药的配方及特性落高数据

Table 1 Formulation and drop height data of RDX-based aluminized explosives

No.	$\omega_{\text{RDX}}/\%$	$\omega_{\text{Al}}/\%$	binder/ $\%$	H_{50}/cm	$E_{dr}/\text{kg} \cdot \text{m}$
1	55	40	5	120.2	6.010
2	60	35	5	112.2	5.610
3	65	30	5	112.2	5.610
4	70	25	5	109.5	5.475
5	75	20	5	104.7	5.235
6	80	15	5	102.2	5.110
7	85	10	5	97.7	4.885
8	87	8	5	97.7	4.885
9	89	6	5	95.5	4.775
10	91	4	5	97.7	4.885
11	93	2	5	104.7	5.235
12	95	0	5	107.2	5.360

Note: ω_{RDX} , ω_{Al} is RDX, Al mass percent respectively; E_{dr} is the drop energy.

3 结果与讨论

3.1 RDX 含量对特性落高能的影响

RDX 基含铝炸药的特性落高 (H_{50}) 测定结果如表

收稿日期: 2011-12-12; 修回日期: 2012-03-12

作者简介: 郑亚峰 (1985 -), 男, 硕士研究生, 从事含能材料性能研究。
e-mail: zhengyf830@163.com

1 所示。特性落高 (H_{50}) 与 RDX 含量 (ω_{RDX}) 的关系曲线如图 1 所示。由图 1 可看出,随着 RDX 含量的增加,特性落高 (H_{50}) 先缓慢降低,当 RDX 质量分数为 89% 时, H_{50} 降到最低点; 随着 RDX 含量的继续增加, H_{50} 又逐渐增大。

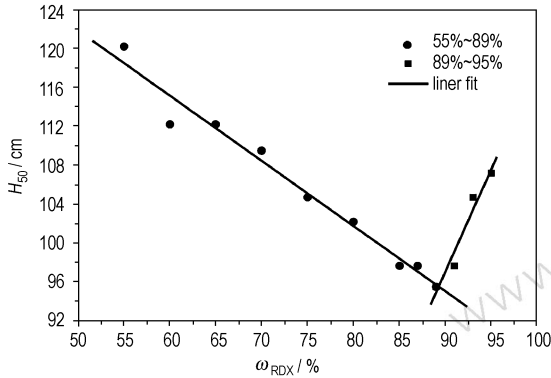


图 1 特性落高 (H_{50}) 与 RDX 含量之间的关系

Fig. 1 Relationship between drop height (H_{50}) and RDX contents

金属铝粉有较高的热导率,铝粉含量增加,形成热点的数量增多,所以特性落高 (H_{50}) 下降; 当 Al 粉含量增加的质量分数超过 6% 时,炸药的热导性增强,亦不利于热点的形成。因此,Al 含量增加到一定程度,反而引起特性落高 (H_{50}) 的降低。RDX 含量的作用与铝粉相同,反应物量大,RDX 放热自加速反应加快,使 H_{50} 下降; 反之,则使 H_{50} 上升,即 RDX 和 Al 含量的下降都会使 H_{50} 上升。本研究中配方组分 RDX 和 Al 的总百分含量不变,为 95%,一个组分增加,另一组分必定下降,出现如图 1 所示的情况,即 H_{50} 随单一组分含量的变化会产生最小值,这与热爆发温度和 RDX 含量关系^[5]相似,可见 RDX 和铝粉含量对特性落高 (H_{50}) 都有显著的影响。

3.2 特性落高能与热爆发参数之间的关系

根据 5 s 延滞期爆点实验测得各样品四个温度 (260, 270, 280, 290 °C) 所对应的延滞时间,把每个样品的四个温度和延滞时间拟合为线性关系,获得的线性关系式即为热爆发方程 (1),该线性关系式的截距为 $-\ln A$,斜率为 E_b/R ,然后用斜率与 R 作积即可得到热爆发活化能 E_b 。由试验数据和方程 (1) 计算出 RDX 基含铝炸药的热爆发动力学参数 (T_b 、 E_b 和 $\ln A$)^[5-6],并求得热爆发活化能 E_b 与爆点 T_b 的比值,见表 2。

$$\ln \tau = -\ln A + \frac{E_b}{RT} \quad (1)$$

式中, τ 为热爆发延滞期, s; A 为指前因子; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 为试验温度, K。

把表 2 中 $\ln \omega_{\text{RDX}} + \ln A - \ln E_{\text{dr}} - \ln(1 + \omega_{\text{Al}})$ 对 E_b/T_b 作线性回归,结果如图 2 所示。获得的线性方程为:

$$\ln \omega_{\text{RDX}} + \ln A - \ln E_{\text{dr}} - \ln(1 + \omega_{\text{Al}}) = 109.59 (E_b/T_b) - 2.2324 \quad (r=0.9661) \quad (2)$$

表 2 RDX 基含铝炸药的热爆发参数

Table 2 Parameters of heat explosion for RDX-based aluminized explosives

No.	T_b /K	E_b /kJ · mol ⁻¹	E_b/T_b	$\ln A$ /s	$\ln \omega_{\text{RDX}} + \ln A - \ln E_{\text{dr}} - \ln(1 + \omega_{\text{Al}})$
1	562.5	84.32	0.150	16.42	12.630
2	556.8	73.43	0.132	14.14	10.559
3	552.6	66.47	0.120	12.86	9.405
4	546.0	62.09	0.114	12.05	8.746
5	542.6	58.29	0.107	11.35	8.209
6	540.1	57.60	0.107	11.22	8.213
7	539.9	60.82	0.113	11.94	9.092
8	540.7	61.00	0.113	11.96	9.155
9	541.3	64.58	0.120	12.74	10.002
10	541.5	66.87	0.123	13.24	10.524
11	542.7	69.10	0.127	13.70	10.955
12	544.8	71.31	0.131	14.13	11.404

Note: T_b is the explosion temperature; E_b is the heat explosion activation energy; $\ln A$ is the logarithm of pre-exponential factor, respectively.

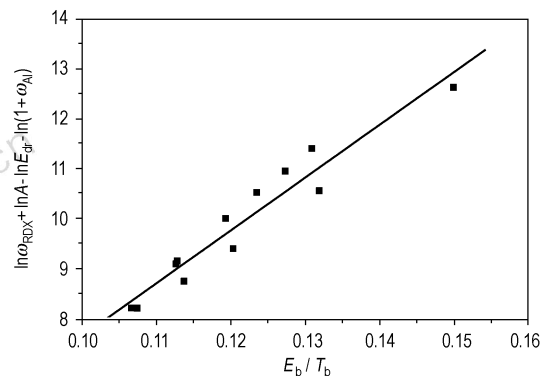


图 2 特性落高能 (E_{dr}) 与热爆发参数 (T_b 、 E_b 和 $\ln A$) 的关系曲线

Fig. 2 Relationship between drop energy (E_{dr}) and heat explosion parameters (T_b 、 E_b and $\ln A$)

由图 2 可知,特性落高能 (E_{dr}) 与热爆发参数 (T_b 、 E_b 和 $\ln A$) 之间存在良好的线性关系,这与 Chovancová 和 Zeman^[7]曾把 HMX、RDX、PETN、Tetryl、 α -HNIW、 ϵ -HNIW 和 B 炸药的特性落高能与由非等温热分析动力学 Kissinger 法获得的热分解活化能进行关联后获得的线性关系有很多相似之处,Chovancová 的关联

研究采用热分析动力学活化能, 在热分析条件下的慢速热分解, 本研究认为热爆炸和冲击产生热点引起的分解都是快速热分解, 考虑到含能材料快速热分解和慢速热分解的活化能可能存在不同, 我们将“热爆发活化能”与“特性落高能”进行关联。以下从理论上对特性落高能 (E_{dr}) 与热爆发参数 (T_b 、 E_b 和 $\ln A$) 之间的关系进行分析。

3.3 理论分析

根据热爆炸理论^[8-9], 含能材料体系分解的放热速度为:

$$q_1 = \frac{Q}{N} V \omega_{RDX} A e^{-E/RT} \quad (3)$$

式中, Q 为热爆发反应生成 1 mol 产物时放出的热量; N 为阿佛加德罗常数; V 为反应器容积; A 为指前因子; E 为反应活化能; ω_{RDX} 为 RDX 的含量; T 为反应温度。

体系向环境的放热速度为:

$$q_2 = \alpha (T - T_0) S \quad (4)$$

式中, α 为导热系数; T_0 为环境温度; S 为反应器表面积。

考虑到含铝炸药中铝粉会提高体系的导热性能, 假设该体系的导热系数 α 与铝粉含量 ω_{Al} 成正比, 即

$$\alpha = \alpha' \cdot (1 + d \cdot \omega_{Al}) \quad (5)$$

式中, α' 为比例系数; d 为经验常数。

在热爆炸稳态理论中, 认为气相反应物的温度不随时间而变化 ($dT/d\tau = 0$), 并且在产生热爆发前, 化学反应深度很低, 这种情况下, 当温度 T 到达热爆发温度 T_b 时, 分解反应的放热速度应等于散热速度:

$$q_1 |_{T=T_b} = q_2 |_{T=T_b} \quad (6)$$

$$\text{即 } \alpha' \cdot (1 + d \cdot \omega_{Al}) (T_b - T_0) S = \frac{Q}{N} V \omega_{RDX} A e^{-E/RT_b} \quad (7)$$

Friedman 在撞击感度与热点模型关系^[1]一文中, 曾假设撞击能量一定时, 所有含能材料形成的热点数量都是一样的, 形成热点时都有一样的能量转换效率, 撞击时在热点中产生的能量是正比于按经验指数 n 增大的特性落高 h 。因此, 认为热点温度 T_s 与特性落高 h 有如下关系:

$$d^3 (T_s - T_0) = D_1 h^n \quad (8)$$

式中, d 为热点半径; D_1 为比例常数。

将式(8)中的 h^n 用特性落高能 E_{dr} 代替, 则式(8)变为:

$$d^3 (T_s - T_0) = D_1 E_{dr} \quad (9)$$

式中, E_{dr} 在数值上等于特性落高与落锤质量的乘积。

热爆发时, 热点的温度 T_s 用热爆发温度 T_b 代替, 则式(9)变成:

$$d^3 (T_b - T_0) = D_1 E_{dr} \quad (10)$$

$$\text{或 } (T_b - T_0) = D_1 E_{dr} / d^3 \quad (11)$$

将式(11)代入式(7), 整理后可得到:

$$E_{dr} = D_2 \frac{\omega_{RDX}}{(1 + d \cdot \omega_{Al})} A e^{-E/RT} \quad (12)$$

$$\text{其中, } D_2 = \frac{Q d^3}{\alpha' D_1 N S} V \quad (13)$$

式(12)两边同时取对数可得:

$$\ln E_{dr} = -\frac{E}{RT} + \ln D_2 + \ln \frac{\omega_{RDX}}{1 + d \cdot \omega_{Al}} + \ln A \quad (14)$$

经过移项和整理, 式(14)可变为:

$$\ln \omega_{RDX} + \ln A - \ln E_{dr} - \ln (1 + d \cdot \omega_{Al}) = \frac{E_b}{RT_b} - \ln D_2 \quad (15)$$

以上数据处理与理论分析表明, 对于本文研究的 RDX 基含铝炸药, 经验常数 d 取值为 1 时, 将具有较佳的回归相关系数和较小的计算值与实测值之差。

由此可看出, 式(2)经验方程所表示的特性落高能与热爆发参数和 RDX 含量关系符合导出的式(15)。这从理论上解释特性落高能与热爆发参数的关联关系。

4 结论

(1) 对 12 种不同铝含量的 RDX 基含铝炸药体系的热感和撞击感度进行了测试, 实验结果表明, 随着 RDX 含量的增加, 特性落高 (H_{50}) 先缓慢降低, 当 RDX 质量分数为 89% 时, H_{50} 降到最低点; 随着 RDX 含量的继续增加, H_{50} 又逐渐增大。

(2) RDX 基含铝炸药体系的特性落高能 (E_{dr}) 与热爆发参数 (T_b 、 E_b 和 $\ln A$) 之间存在很好的线性关系, 本文从理论上对这一关系式进行了详细推导, 获得满意结果。

参考文献:

- [1] Friedman M H. A correlation of impact sensitivities by means of the hot spot model [C] // 9th (intern- ational) Symposium on Combustion, New York: Aeademie Press Inc. 1963: 294 - 302.
- [2] 王彩玲, 陈松, 赵省向, 等. Al 粉对 RDX 机械感度的影响[J]. 火工品, 2010, (1): 32 - 34.
WANG Cai-ling, CHEN Song, ZHAO Sheng-xiang, et al. Influence of Al power on mechanical sensitivity of RDX[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2010, (1): 32 - 34.
- [3] 曾贵玉, 李海波, 曹虎, 等. 纳米 RDX 的撞击感度与分析[J]. 含能材料, 2004, 12 (增刊): 102 - 104.
ZENG Gui-yu, LI Hai-bo, CAO Hu, et al. The impacting sensi-

- tivity research and analysis of nanometer RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2004, 12 (Supplement): 102–104.
- [4] 刘贵涛, 曲虹霞. 超细 RDX 爆轰感度与撞击感度、摩擦感度的研究[J]. 南京理工大学学报, 2002, 26(4): 410–413.
LIU Gui-tao, QU Hong-xia. A study on impact sensitivity, friction sensitivity and brisance of superfine RDX [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2002, 26(4): 410–413.
- [5] 郑亚峰, 常海, 刘子如, 等. RDX 和铝含量对 RDX 基含铝炸药热爆发温度的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 49–51.
ZHENG Ya-feng, CHANG Hai, LIU Zi-ru, et al. Effect of RDX and Al contents on the heat explosion temperature for RDX-based aluminized explosives [J]. *Chinese J Explosives Propellants*, 2011, 34(4): 49–51.
- [6] 常海, 郑亚峰, 刘子如, 等. RDX 基含铝炸药的热爆发活化能及其补偿效应[J]. 火炸药学报, 2011, 34(6): 38–40.
CHANG Hai, ZHENG Ya-feng, LIU Zi-ru, et al. Effect of RDX Content on the Heat Explosion Activation Energy for RDX-Based Aluminized Explosives and Compensation Effects [J]. *Chinese J Explosives Propellants*, 2011, 34(6): 38–40.
- [7] Martina Chovancová, Svatopluk Zeman. Study of initiation reactivity of some plastic explosives by vacuum stability test and non-isothermal differential thermal analysis [J]. *Thermochimica Acta*, 2007 (460): 67–76.
- [8] 惠君明, 陈天云. 炸药爆炸理论[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1994.
- [9] 炸药理论编写组. 炸药理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982.

Relationship between Drop Energy and Heat Explosion Parameters of RDX-based Aluminized Explosives

ZHENG Ya-feng¹, ZHANG Hai¹, ZHANG Xiu-bo², LIU Zi-ru¹, LU Hong-lin¹, REN Xiao-ning¹, WANG Xiao-hong¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. 71625 PLA troops, Xinyang 464000, China)

Abstract: The thermal explosion temperature (T_b) was determined by heat explosion test and the drop height (H_{50}) was obtained by impact sensitivity test for 12 types of RDX-based aluminized explosives with different contents of RDX and aluminum powder respectively. The heat explosion parameters decreased to the lowest when RDX content reaches 89% (T_b , heat explosion activation energy (E_b) and logarithm of pre-exponential factor ($\ln A$)), and drop energies (E_{dr}) were calculated with experiment data. The results show that the drop height (H_{50}) first fall down and then rise with the increasing of RDX contents. Additionally, it is found that a linear relationship exists between the drop energies (E_{dr}) and heat explosion parameters (T_b , E_b and $\ln A$).

Key words: physical chemistry; heat sensitivity; drop height; heat explosion activation energy; RDX-based aluminized explosives

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.020