

文章编号: 1006-9941(2011)06-0725-05

一种 RDX-CMDB 推进剂危险性能研究

秦能, 裴江峰, 王明星

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为考察螺旋压伸工艺成型的 RDX-CMDB 推进剂的危险性, 进行了摩擦感度、撞击感度、雷管感度、隔板、燃烧转爆轰、跌落、热安定性、爆发点、慢速烤燃和静电感度等典型试验。结果表明, 该推进剂从 10 m 高度自由跌落不燃烧, 慢速烤燃在 164.2 °C 发生燃烧反应, 在 18 mm 厚有机玻璃隔板下, 仍能被冲击波引爆, 摩擦感度(P)为 2%, 撞击感度特性落高(H_{50})为 26.3 cm, 50% 发火时的静电点火能量为 208.46 mJ, 结果表明, 该推进剂热安定性良好, 对机械刺激不敏感, 对冲击波刺激较敏感, 该推进剂的危险等级为 1.1 级。

关键词: 物理化学; 固体推进剂; 危险等级; 危险性分级; 感度

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.027

1 引言

火炸药在制造、运输、贮存和使用过程中常常因受到热、机械、冲击波等外界刺激而引发燃烧、爆炸事故, 造成人身伤亡、设备和建筑设施破坏的严重后果。为了防止意外事故的发生, 减少意外事故造成的损失, 有必要对火炸药的危险性进行分级, 以便针对不同的危险等级采取相应的安全对策。因此, 火炸药危险等级是确定新型火炸药的配方、工艺条件、防护措施、建筑物结构方式和安全距离的依据^[1-2]。研究火炸药对不同刺激作用的响应特性, 可以认识火炸药对某类刺激的响应特性, 获得响应阈值, 从而在科研生产中采取有效的安全应对措施, 避免引发燃烧、爆炸事故。同时也可以为火炸药危险等级的确定提供基础数据。近年来, 对推进剂的安全研究报道较多, 陈中娥等人^[3]研究了含 FOX-7 的 HTPB 推进剂安全性能, 李军等人^[4]开展了 NEPE 推进剂易碎性研究, 常文平等人^[5]开展了密封性对 GATo-3 推进剂贮存安全影响研究, 这些研究探索了影响推进剂安全性能的因素。廖林泉^[6]、秦能^[7-8]等人开展了 HTPB 复合推进剂、典型双基推进剂的危险性能实

验研究, 为推进剂的分级研究提供了丰富的资料, 也获得了一些有益的结论。本工作针对某定型推进剂开展了危险特性实验研究, 考察推进剂对各种外界刺激响应, 确定了该推进剂的危险等级。

2 实验部分

2.1 推进剂样品制备及基本性能

所选推进剂是典型的 RDX-CMDB 推进剂, 其中双基黏结剂质量分数为 68%, RDX 质量分数为 18%, 其它组分质量分数: 辅助增塑剂 6.5%, II 号中定剂 2.5%, 凡士林 1.0%, 催化剂 4%。采用典型的无溶剂压伸工艺制备试样, 即吸收、压延、螺旋压伸成型。推进剂基本性能: 密度 $1.615 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 爆热 $3632.7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; 比冲 $2006 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$; 爆速 $7061 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; 燃速 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, 8 MPa) $11.49 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.2 机械刺激响应试验

摩擦感度用爆炸概率 P 表示, 采用 GJB770B-2005 方法 602.1 测试; 撞击感度用特性落高 H_{50} 来表示, 采用 GJB770B-2005 方法 601.2 测试。

跌落试验是利用推进剂自由落下撞击硬质表面, 观察推进剂是否会发生燃烧或爆炸反应。

撞击面: 厚度至少 75 mm、布氏硬度不小于 200 的钢板, 由厚度至少 600 mm 的坚固混凝土底座支撑。

撞击面的长度、宽度应不小于样品单元尺寸的 1.5 倍。试验示意图见图 1。

收稿日期: 2011-10-10; 修回日期: 2011-10-26

基金项目: 基础产品创新计划火炸药专项科研项目(燃烧、爆炸危险品分级方法和分级程序研究)

作者简介: 秦能(1970-), 男, 博士, 高级工程师, 从事固体推进剂配方及工艺研究。e-mail: qinneng@126.com

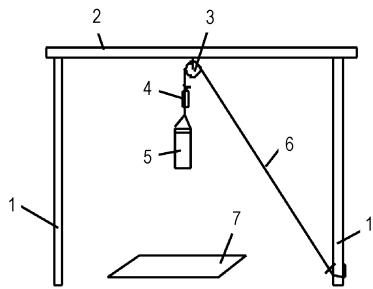


图1 跌落试验装置示意图

1—立柱, 2—横梁, 3—滑轮, 4—电雷管, 5—推进剂, 6—线绳, 7—撞击面

Fig. 1 The sketch map of dropping tester

1—pole, 2—beam, 3—pulley, 4—electric detonator, 5—propellant, 6—rope, 7—steel faceplate

2.3 热刺激响应试验

爆发点试验采用 GJB770B-2005 方法 606.1 测试 5 s 延滞期爆发点。75 °C 热安定性试验按照《GB/T14372-2005 危险货物运输爆炸品分级试验方法和判据》进行,测试条件:(75 ± 2) °C、48 h。

烤燃弹的装配如图 2 所示。

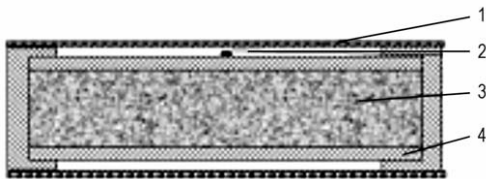


图2 烤燃弹装配图

1—加热套, 2—热电偶, 3—推进剂, 4—弹体

Fig. 2 The assembly map of cook-off bomb

1—calcfaction cover, 2—thermocouple, 3—propellant, 4—bomb shell

试验条件: 慢速烤燃的被测试样尺寸为 $\Phi 45$ mm × 200 mm, 装入壁厚为 4 mm, 长度为 200 mm 的无缝钢管中, 两端用相同材质的端盖螺纹密封, 扭矩为 204 N · m。

升温速率要求: 在 0 ~ 60 °C 范围内以 3 °C · min⁻¹ 恒定升温, 在 60 ~ 400 °C 范围内以 1 °C · min⁻¹ 恒定速率升温。

2.4 冲击波刺激响应试验

临界直径试验中样品规格: $\Phi 30$ mm × 20 mm。

雷管感度试验装置参见文献[8]。样品规格: $\Phi 40$ mm × 100 mm, 每根药柱加工一个 $\Phi 8$ mm × 15 mm 的孔(放雷管用)。

隔板试验装置参见文献[8]。样品规格: $\Phi 36$ mm × 140 mm。试样管尺寸: 外径 $\Phi 40$ mm, 内径 $\Phi 36$ mm, 长

度 140 mm, 见证板: 18 mm 厚有机玻璃板。

燃烧转爆轰装置示意图参见文献[8]。

样品管: 无缝钢管(直径 39.9 mm, 壁厚 9 mm、管长 1200 mm)带测速孔、钢管两端用螺帽封闭(螺帽壁厚大于 13 mm, 其中一支螺帽有直径 2 mm 的孔用于穿点火线)。

黑火药: GJB1056 小粒黑火药, 每发试验用 5 g。点火头: 雷管用点火头。见证板: 长 1020 mm、宽 80 mm、厚 8 mm 铝板。防护钢板: 1.8 m × 1.5 m, 厚 6 mm。

2.5 静电刺激响应试验

本试验中所用仪器为航天四院 42 所研制的静电火花感度测试仪。型号: HT-201B, 输出电压范围: (0 ~ ± 30) kV。静电火花感度测试原理如图 3 所示。

试样: 直径 10 mm, 厚约 1 mm 左右的片状。

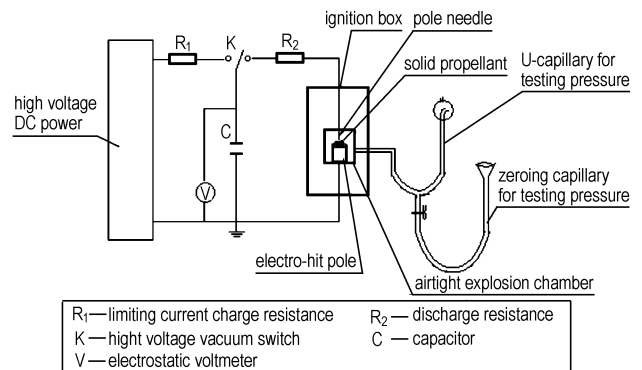


图3 静电感度测试原理图

Fig. 3 The mechanism device of electrostatic sensitivity test

3 结果与分析

3.1 机械刺激

样品的撞击感度特性落高 H_{50} 为 26.3 cm; 摩擦感度爆炸概率 P 为 2%。

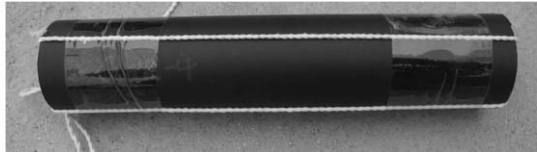
推进剂从 10 m 高度(按要求跌落试验高度为 12 m, 试验中, 实测推进剂底部距地面为 10 m)自由跌落到撞击面后, 仅发生轻微变形, 未出现燃烧、爆炸反应(见图 4)。说明推进剂的机械安全性能较高, 对机械刺激不敏感。这从该推进剂的摩擦感度和撞击感度均较低也可得到印证。

3.2 热刺激

样品的 5 s 延滞期爆发点为 289 °C, 与其它常规 RDX-CMDB 推进剂相当。

样品在 75 °C、48 h 条件下, 不失重、未发生分解、燃烧和爆炸, 热安定性良好。

慢速烤燃试验中样品在 164.2 °C 发生燃烧反应,一端盖冲开,壳体无变形。升温曲线见图 5,试验后壳体照片见图 6。推进剂均仅发生燃烧反应,并未由燃烧转为爆轰,燃烧产生的气体压强超过了钢管的耐压值,结果在耐压的最薄弱处(端盖)冲开,使燃烧反应中止。



a. before dropping



b. after dropping

图 4 推进剂跌落前后状态

Fig. 4 The propellant states of before and after dropping

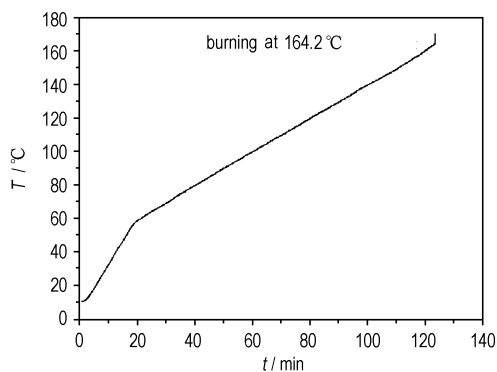


图 5 推进剂慢速烤燃温度曲线

Fig. 5 The curve of propellant slow cook-off test



图 6 试验后壳体照片

Fig. 6 The photo of shell remains after test

上述数据表明推进剂的热稳定性较好,在密闭加热状态下,以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温,推进剂的自发火温度为 164.2 °C。当然,引发燃烧的上限温度取决于升温速率,升温速率不同,引发温度亦不相同。

3.3 冲击波刺激

在临界直径试验中推进剂被起爆药起爆,这表明试验推进剂对起爆药起爆较敏感,临界直径小于 30 mm。文献[3]试验数据表明,HTPB 复合推进剂的临界直径大于 128 mm,显然,双基推进剂的临界直径远小于 HTPB 复合推进剂的临界直径。

在雷管感度试验中推进剂未被雷管引爆,药柱仅裂开,这表明推进剂对雷管引爆不敏感。

在隔板试验中推进剂产生了爆轰,见证板被爆轰波破坏,破坏后的见证版见图 7。所试推进剂在隔板厚 18 mm 的情况下,仍被主发药柱产生的冲击波引爆,表明该推进剂对冲击波较敏感。

雷管感度和隔板试验主要差别在于后者有试验管,试验管起到对爆轰能量聚集和约束的作用,使爆轰作用定向传播,另一方面,隔板试验的冲击波能量较高(主发药柱产生的冲击波远高于雷管被引爆产生的冲击波);因而两种试验出现不同结果。



图 7 隔板试验后见证板破坏情况

Fig. 7 The witness plate after the screw-extruded CMDB propellant shock sensitivity test

燃烧转爆轰试验结果见表 1。

试验中测到了推进剂(装填密度为 43.6%)燃烧转爆轰时的稳定爆速,从而证实了固体推进剂在一定条件下也能发生燃烧转爆轰。分析发生燃烧转爆轰的原因,认为一方面是由于推进剂配方中含有 RDX、NG 等感度较高的物质;另一方面,样品的装填形式为颗粒装填,燃烧面积大,同等燃速下,燃气生成量大。燃气生成量大,意味着管内压强提升幅度大,压强增大,由燃烧区向未燃区域反馈的热量也随之增大;燃后的

气体产物向未燃药床渗透,产生一系列压缩波,压缩波加速了推进剂的燃烧反应,反过来,加速燃烧使压力累积形成更强的压缩波,压力累积使压缩波发展为强冲击波,冲击波达到临界强度后诱发爆轰。同种推进剂,由于物料结构形式的不同,对结果影响很大,散装颗粒装药粒发生了燃烧转爆轰,而药柱却没有。可见,配方

组成、结构形式(药柱或颗粒)等对推进剂是否发生燃烧转爆轰有重要影响。由于实际使用的推进剂是压伸密实的,内部无孔洞、气泡、裂纹,装在发动机中,工作过程不是密闭状态,因而不存在导致燃烧转爆轰的诱因,也就不会产生燃烧转爆轰。

表 1 推进剂燃烧转爆轰试验结果

Table 1 The results of propellants deflagration-to-detonation transition tests

propellant	results	remark
screw-extruded CMDB propellant (granular)	Happened DDT, and the rate of detonation were $3148 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and $3203 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, and the average rate was $3175.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.	Granular was $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. The bulk granular weight was 0.995 kg . The charging coefficient was 43.6% .
Screw-extruded CMDB propellant (columnar)	Not DDT, and the steel tube was rended long block. The propellant extinguished with the pressure discharging, and the unburnt part was approximately $1/2$ of the total propellant.	Sample length was 1200 mm . There was a hole of $\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ in the middle of the end columnar charge, in which lay aside the black power and igniter. The weight was 2.28 kg .

3.4 静电刺激

本研究静电感度测试时的环境条件为:温度 $28 \text{ }^\circ\text{C}$;相对湿度 66% 。测试结果见表 2,其中, V_{50} 代表 50% 发火时的电压, E_{50} 代表 50% 发火时的发火能量, S 代表发火电压偏差。1# 样为本文的试验样, 2# 样为对比样, 也为螺压工艺生产的药柱, 配方中含 5% Al 粉。3# 样为对比样, 粒铸工艺生产的药柱。 E_{50} 值越低, 表明推进剂越容易被静电火花引燃, 抗静电能力越低。表 2 结果表明, 配方组成不同, 静电感度不同, 本试验的 RDX-CMDB 推进剂 (1# 样) 具有较强的抗静电能力。通过研究配方组成与静电感度的关系, 可以筛选出一些抗静电能力强的原材料, 用于推进剂中, 降低静电感度, 有利于推进剂安全生产、运输贮存、使用及勤务处理。

表 2 推进剂静电感度测试结果

Table 2 Electrostatic sensitivity of propellants

propellant	V_{50} / kV	E_{50} / mJ	S / V
1#	6.457	208.46	387.72
2#	6.023	181.38	284.72
3#	4.9	120.05	148.54

GB/T14372-2005 危险货物运输爆炸品分级试验方法和判据中规定第 1 组试验(包括隔板试验及烤燃弹试验)中只要有一项试验结果为“+”, 就认为该物质具有整体爆轰性, 危险等级可定为 1.1 级。本研究中隔板试验结果为“+”, 因此根据本试验结果可以确定本文试验的螺压 RDX-CMDB

推进剂具有整体爆轰性, 危险等级为 1.1 级。

试验证实推进剂的危险特性具有选择性, 同一推进剂对不同的刺激其响应程度是不相同的。实际使用中, 对推进剂的使用目的、使用环境应有充分了解, 根据使用目的、使用环境来选择不同的推进剂; 某些应用环境下对推进剂有某些特殊要求, 如对热不敏感、抗静电能力强、耐机械撞击等, 根据这些特殊要求, 来选择具有这些特殊性能的推进剂。为安全考虑, 进行推进剂新配方设计时, 应尽可能设计出低危险等级的推进剂; 对原有推进剂进行安全改进时, 在不降低配方原有使用性能的前提下, 尽可能降低推进剂的危险性能, 提高推进剂对各种刺激的响应阈值。另外, 有必要对推进剂的配方组成与各种刺激-响应之间的关系进行深入研究, 以期得出对提高推进剂的安全性能有益的结论。

4 结论

(1) 本试验中所选 RDX-CMDB 螺压推进剂具有整体爆轰危险性, 其危险等级为 1.1 级。

(2) 本研究所选推进剂对冲击波较敏感, 对机械刺激不敏感, 热安定性好, 该推进剂 50% 发火时的静电点火能量为 208.46 mJ 。与本研究中螺压和粒铸工艺加工的推进剂样品相比, 具有较强的抗静电能力。

(3) 配方组成对推进剂抗静电能力有明显影响, 推进剂配方中加入合适的原材料, 可有效降低推进剂的静电感度。

参考文献:

- [1] 俞统昌, 王晓峰, 王建灵. 火炸药危险等级分级程序分析[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 10-14.
YU Tong-chang, WANG Xiao-feng, WANG Jian-ling. Hazard classification procedures for explosive and propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 10-14.
- [2] 王晓峰, 王亲会, 王宁飞. 开展高能固体推进剂危险性分级研究的建议[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 59-61.
WANG Xiao-feng, WANG Qin-hui, WANG Ning-fei. Suggestion on studying hazard classification of high energy solid propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 59-61.
- [3] 陈中娥, 李忠友, 姚南, 等. FOX-7 及含 FOX-7 的 HTPB 推进剂安全性能[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 316-319.
CHEN Zhong-e, LI Zhong-you, YAO Nan, et al. Safety property of FOX-7 and HTPB propellants with FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 316-319.
- [4] 李军, 赵孝彬, 王晨雪, 等. NEPE 推进剂易碎性研究[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 320-323.
LI Jun, ZHAO Xiao-bin, WANG Chen-xue, et al. Fragility of NEPE propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 320-323.
- [5] 常文平, 江劲勇, 路桂娥, 等. 密封性对 GATo-3 推进剂贮存安全影响[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 229-231.
CHANG Wen-ping, JIANG Jin-yong, LU Gui-e, et al. Influence of tightness on storage stability of GATo-3 propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 229-231.
- [6] 廖林泉, 胥会祥, 李勇宏, 等. HTPB 推进剂危险性实验研究[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 28-31.
LIAO Lin-quan, XU Hui-xiang, LI Yong-hong, et al. Experimental study on hazard of HTPB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 28-31.
- [7] 秦能, 廖林泉, 金朋刚, 等. 几种典型固体推进剂的燃烧转爆轰实验研究[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 28-31.
QIN Neng, LIAO Lin-quan, JIN Peng-gang, et al. Experimental study on deflagration-to-detonation transition of several typical solid propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 28-31.
- [8] 秦能, 廖林泉, 范红杰, 等. 几种典型固体推进剂的危险性能实验研究[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 324-329.
QIN Neng, LIAO Lin-quan, FAN Hong-jie, et al. Experimental study on several typical solid propellants hazard classification[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 324-329.

Hazard Property of the RDX-CMDB Propellant

QIN Neng, PEI Jiang-feng, WANG Ming-xing

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to explore the hazard property of the RDX-CMDB propellant prepared by screw-extrusion technique, typical experiments including friction sensitivity, impact sensitivity, detonator sensitivity, gap, deflagration-to-detonation transition (DDT), drop, thermal stability, explosion temperature, slow cook-off, and electrostatic sensitivity were carried out. Results show that the propellant does not combust dropping freely from 10 m height, combusts under 164.2 °C during slow cook-off test, and detonates under 18 mm-thick organic glass by the shock-wave, and the friction sensitivity and 50% drop height of impact sensitivity was 2% and 26.3 cm, respectively, and the 50% ignition energy by electrostatic spark is 208.46 mJ, which indicating that the propellant has fair thermal stability, is insensitive to the mechanical stimulation, and is sensitive to shock-wave stimulation. The hazard rating of the propellant is 1.1.

Key words: physical chemistry; solid propellant; hazard rating; hazard classification; sensitivity

CLC number: TJ55; V512; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.027