

文章编号: 1006-9941(2015)07-0693-04

含 AP 的浇铸 PBX 炸药的热安全性

王琼, 丁黎, 张冬梅, 刘文亮, 常海, 郑朝民

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用自行研制确定火炸药热爆炸临界温度(T_{cr})的试验装置测定了直径为 10, 15, 20, 30 mm 和 40 mm, 长径比为 1:1 的含高氯酸铵(AP)的 PBX-A 药柱的热爆炸临界温度。用 T_{cr} 测定和 5 s 爆发点试验装置测定了 85 °C 老化 70 d 前后 PBX-A 的热爆炸临界温度和 5 s 爆发点。获得了 PBX-A 炸药在恒温热刺激下的响应程度, 不同直径药柱的热爆炸临界温度, 爆炸延滞期(t)与温度(T)的关系以及 PBX-A 炸药老化前后的热性能变化。结果表明, 直径小于 40 mm 的无约束 PBX-A 炸药装药在恒温条件下仅发生燃烧。由拟合方程外推直径 1 m 长径比为 1:1 的 PBX-A 炸药药柱的热爆炸临界温度大于 120 °C。ln t 与 1/ T 只在有限温度范围内呈线性关系。85 °C 老化 70 d 前后 PBX-A 炸药的热爆炸临界温度不变, 5 s 爆发点降低 4.6 °C。

关键词: 浇铸 PBX; 热安全性; 热爆炸临界温度; 爆炸延滞期**中图分类号:** TJ55; O69**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.016

1 引言

关于炸药的热安全性研究, 国内已经建立了相应的试验方法, 如 5 s 爆发点试验^[1]、自发火温度试验^[2], 或通过微量试验间接获得热爆炸临界温度、绝热至爆时间等参数^[3-6], 但上述试验方法仅适用于炸药粉末或颗粒, 不能用于评价炸药装药的热安全性。楚士晋^[7-8]和高大元等^[9-10]先后采用热爆炸试验研究了几种压装炸药的热爆炸临界温度, 并采用多种方式外推了其它尺寸下的热爆炸临界温度, 为相应炸药的制备工艺条件和贮存条件的研究提供了依据。含高氯酸铵 AP 的炸药由于具有较高的爆热, 具有广阔的应用前景, 但其热安全性研究未见报道, 本文研究了含 AP 的浇铸炸药 PBX-A 在热刺激下的响应, 测定了不同直径的药柱在不同温度下发生燃烧的延滞期, 获得了不同直径药柱的热爆炸临界温度以及延滞期与温度的关系, 并研究了炸药 PBX-A 老化前后热性能的变化。

2 实验部分

2.1 样品

浇铸 PBX-A, 配方组成 RDX, AP, Al 和端羟基聚

丁二烯(HTPB), 密度 $1.83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 药柱直径 10, 15, 20, 30 mm 和 40 mm, 长径比 1:1, 均为西安近代化学研究所自制。

2.2 实验

热爆炸临界温度通过自研的热爆炸临界温度试验系统^[11]测定, 系统示意图见图 1。试验系统主要由加热系统、控温仪、测温系统、数据(时间、温度)记录系统等组成, 加热炉采用空气浴加热, 加热范围室温 ~ 300 °C, 控温精度 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$; 测温传感器, 测温精度 $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ 。参照文献^[7-10]规定延滞期为 10 h, 热爆炸特征临界温度(T_{cr})为药柱发生爆炸(燃烧)的最低环境温度与未发生爆炸(燃烧)的最高环境温度的算术平均值。

热爆炸临界温度测试条件: 实验采用无约束装药, 当炉温升高到设定温度并稳定 30 min 后放入样品, 试验过程中样品始终保持在同一位置, 药柱上下两端温差不大于 $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

热爆炸临界温度试验方法: 预设一恒温温度, 依据在该温度下炸药的响应程度调整试验温度, 同一温度下试验时间最长 10 h。具体如下: 若在某一温度下炸药燃烧或爆炸, 则降低试验温度, 稳定后更换样品进行测试, 若在该温度下炸药不发生燃烧或爆炸反应, 则升高试验温度, 稳定后更换样品进行测试, 直到发生燃烧或爆炸的环境温度与不发生燃烧或爆炸的环境温度差小于 $2 \text{ }^\circ\text{C}$ 结束试验。

收稿日期: 2014-03-20; 修回日期: 2014-11-21

作者简介: 王琼(1985-), 男, 硕士, 主要从事含能材料热分析与寿命评估研究。e-mail: 0304140125@163.com

5 s 爆发点测定^[1]: 参照国军标 GJB772A-1997. 606.1 爆发点测试方法。

试样老化: 老化试验在安全烘箱中进行, 老化药柱直径为 20 mm, 长径比为 1:1, 老化温度 85 °C, 老化时间 70 d。

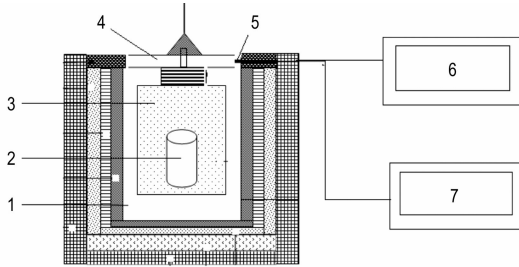


图 1 热爆炸试验装置示意图

1—空气浴, 2—样品, 3—样品池, 4—顶密封盖, 5—温度传感器, 6—控制系统, 7—数据采集系统

Fig. 1 Equipment specimen for thermal explosion experiment
1—air bath, 2—sample, 3—sample cell, 4—upper sealed lid, 5—temperature sensor, 6—control system, 7—data recording system,

3 结果与讨论

3.1 不同直径的 PBX-A 药柱的热爆炸临界温度

采用图 1 试验系统测定了不同直径的 PBX-A 炸药药柱在不同温度下的延滞期, 并计算获得热爆炸临界温度, 结果见表 1。

由表 1 可知, PBX-A 炸药在试验过程中只发生燃

表 1 PBX-A 炸药的热爆炸试验结果

Table 1 Results of thermal explosion test for PBX-A

sample	diameter/mm	temperature/°C	time to ignition/min	phenomenon	critical temperature/°C
PBX-A	10	189.83	26.09	combustion	188
		187.43	1158.00	slow decomposition	
	15	183.64	84.97	combustion	183
		183.17	816.00	slow decomposition	
	20	179.84	134.84	combustion	179
		178.85	774.00	slow decomposition	
	30	173.21	366.71	combustion	173
		172.93	1380.00	slow decomposition	
40	169.89	450.94	combustion	169	
	168.70	1380.00	slow decomposition		

表 2 PBX-A 炸药的 T_{cr} 与半径关系的拟合结果

Table 2 Fitting results on the relationship between T_{cr} and radius of PBX-A

method	$2\ln T_{cr} + \ln\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{h}\right) \sim 1/T_{cr}(1)$	$\ln r \sim 1/T(2)$	$\ln r \sim T(3)$
equation	$Y = -15601.57543X + 44.86347,$ $R^2 = 0.997$	$Y = 14698.79079X - 30.2331,$ $R^2 = 0.997$	$Y = -0.07216X + 34.90853,$ $R^2 = 0.998$

烧, 没有发生爆炸。直径 10 mm 的药柱在 187.43 °C 下 1158 min 未发生燃烧, 直径 30 mm 的药柱在 172.93 °C 下 1380 min 未发生燃烧, 直径 40 mm 的药柱在 168.70 °C 下 1380 min 未发生燃烧。

采用文献[8, 12]报道的关于圆柱体的半径和临界温度的关系式对炸药 PBX-A 的试验数据进行拟合, 此外还采用 $\ln r$ 对 T 直接线性拟合, 结果见表 2。

采用表 2 中三种拟合方程, 计算了 PBX-A 炸药药柱直径 10 ~ 1000 mm 药柱 (长径比 1:1) 的特征临界温度, 结果见图 2。

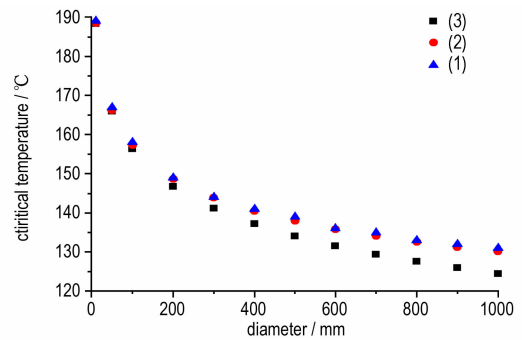


图 2 采用不同拟合方程预测大尺寸药柱的热爆炸临界温度结果

Fig. 2 Results on the T_{cr} of big-diameter cylinders predicted by different fitting equations

由图 2 可见, 对于直径 1 m, 长径比 1:1 的药柱, 采用 $\ln r \sim T$ 直接拟合外推获得的热爆炸特征临界温度为 124 °C, 低于采用其余两种方式拟合获得的温度 130 °C。

3.2 延滞期与温度的关系

采用火炸药热爆炸临界温度试验系统测定了直径 20 mm 长径比为 1:1 的 PBX-A 药柱在不同温度下发生燃烧的延滞期,试验结果见图 3。

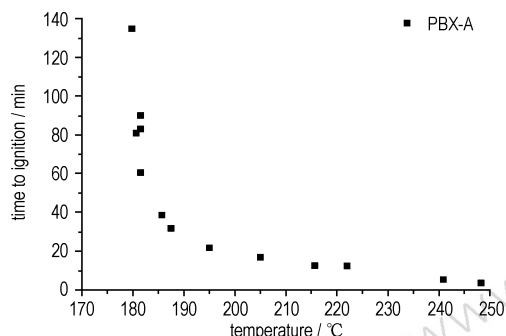


图 3 PBX-A 的温度与爆炸延滞期关系

Fig. 3 Relationship between the temperature and time lag prior to explosion of PBX-A

对图 3 采用指数形式拟合,获得直径 20 mm 的 PBX-A 炸药药柱的延滞期 t 与温度 T 的关系为:

$$t = 11.55605 + 156.9052 \exp\left(\frac{451.9597 - T}{4.06089}\right),$$

$$R^2 = 0.983 \quad (1)$$

通过拟合方程(1)计算了直径 20 mm 的 PBX-A 炸药药柱在其它温度下的 $\ln t$ 数据,并对 $1000/T$ 作图,见图 4。由图 4 可见,对于直径 20 mm 的 PBX-A 炸药药柱,当温度大于 473.15 K 时, $\ln t$ 与 $1/T$ 间存在线性关系, $\ln t$ 约为常数;当温度为 461.15 ~ 452.15 K 时 $\ln t$ 与 $1/T$ 之间存在近似的线性关系;当温度大于 461.15 K 小于 473.15 K 时, $\ln t$ 与 $1/T$ 间不存在线性关系。

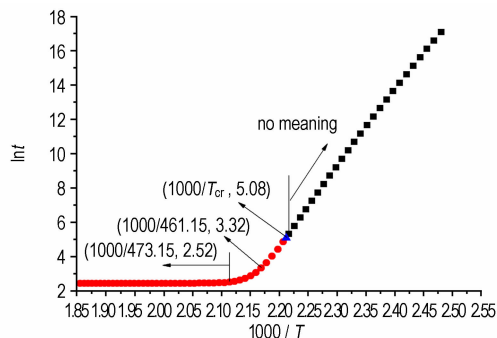


图 4 由拟合方程(1)获得的 PBX-A 炸药的 $\ln t-1000/T$ 曲线

Fig. 4 Relationship between $\ln t$ and $1000/T$ of PBX-A calculated from the fitting equation(1)

3.3 老化前后炸药 PBX-A 的热安全性

为进一步研究老化前后炸药 PBX-A 热安全性的

变化,分别测定了炸药 PBX-A 原始样和 85 °C 老化 70 d 的热爆炸临界温度和 5 s 爆发点,结果见表 3。

表 3 PBX-A 炸药老化前后的热安全性

Table 3 Thermal safety of PBX-A explosive before and after aging

sample	5s explosion temperature / °C	activation energy / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	critical temperature of thermal explosion / °C
original	284.0	84.896	179
thermal aging 70 days under 85 °C	279.4	94.042	179

Note: Activation energy is calculated from 5s explosion point test data.

由表 3 可知, PBX-A 炸药原始样品与 85 °C 老化 70 d 后样品的热爆炸临界温度相同,但老化后 5 s 爆发点降低了 4.6 °C。

4 结论

PBX-A 在恒温热刺激下只发生燃烧反应。外推直径 1 m, 长径比 1:1 无约束的 PBX-A 装药的热爆炸临界温度为 124 °C。PBX-A 炸药药柱延滞期的对数 $\ln t$ 与 $1/T$ 只在有限的温度范围内存在线性关系。直径为 20 mm 且长径比为 1:1 的 PBX-A 炸药药柱老化前后热爆炸临界温度不变, 5 s 爆发点降低 4.6 °C。

参考文献:

- [1] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-97, 606.1 爆发点 5s 延滞期法[S]. 北京:国防科工委军标出版社. 1997.
- [2] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-97, 505.1 自发热温度差热分析和差示扫描量热法[S]. 北京:国防科工委军标出版社. 1997.
- [3] 高大元, 韦力元, 郑培森, 等. HMX/TATBA 高聚物粘结炸药的热性能研究[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 111-113. GAO Da-yuan, WEI Li-yuan, ZHENG Pei-sen, et al. Study on thermal properties of polymer bonded HMX/TATB[J]. *Chinese Journal of Energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 111-113.
- [4] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 用小药量至爆时间试验研究炸药爆发分解反应动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(5): 11-13. HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Kinetic study of the explosive decomposition reaction of small-scale explosives using the time-to-explosion experiment[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*. 2009, 32(5): 11-13.
- [5] 李兆娜, 马海霞, 宋纪蓉, 等. NTO 的比热容、热力学性质及绝热至爆时间[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 25-28. LI Zhao-na, MA Hai-xia, SONG Ji-rong, et al. Specific heat capacity, thermodynamic properties and adiabatic time-to-explosion of NTO[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(3): 25-28.
- [6] 胡荣祖, 高红旭, 赵凤起. 塑料黏结炸药 JH-94 和 JO-96 的热安全

- 性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(6): 28-31.
- HU Rong-zu, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi. Thermal study of plastic bonded explosives JH-94 and JO-96[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(6): 28-31.
- [7] 楚士晋, 郭明朝, 冯长根, 等. 非限定性药柱热爆炸研究[J]. 含能材料, 1994, 2(1): 1-6.
- CHU Shi-jin, GUO Ming-chao, FENG Chang-gen, et al. Study on experimental thermal explosion of cylinder PBX charges in unlimited system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1994, 2(1): 1-6.
- [8] 郭明朝, 楚士晋, 冯长根, 等. 高能炸药药柱试验热爆炸的方法和结果[J]. 爆炸与冲击, 1995, 15(2): 107-114.
- GUO Ming-chao, CHU Shi-jin, FENG Chang-gen, et al. Investigation on thermal explosion of some high explosives[J]. *Explosion and Shock Wave*, 1995, 15(2): 107-114.
- [9] 高大元, 张孝仪, 韦力元, 等. 炸药柱非限定性热爆炸实验研究[J]. 爆炸与冲击, 2000, 20(3): 253-256.
- GAO Da-yuan, ZHANG Xiao-yi, WEI Li-yuan, et al. Study on unlimited thermal explosion for explosive cylinder[J]. *Explosion and Shock Wave*, 2000, 20(3): 253-256.
- [10] 高大元, 韦力元, 彭强, 等. 炸药柱限定性热爆炸试验研究[J]. 爆炸与冲击, 2001, 21(3): 205-209.
- GAO Da-yuan, WEI Li-yuan, PENG Qiang, et al. Study on limited thermal explosion experiment for explosive cylinder[J]. *Explosion and Shock Wave*, 2001, 21(3): 205-209.
- [11] 丁黎, 张腊莹, 王江宁, 等. 火炸药热爆炸临界温度试验系统: CN201210051677.9[P].
- DING Li, ZHANG La-ying, WANG Jiang-ning, et al. Experiment system of thermal explosion critical temperature of propellants & explosives: CN201210051677.9[P], 2012.
- [12] 楚士晋. 炸药热分析[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 300-304.
- CHU Shi-jin. Thermal analysis of explosives[M]. Beijing: Science Press, 1994: 300-304.

Thermal Safety of Casted PBX Containing AP

WANG Qiong, DING Li, ZHANG Dong-mei, LIU Wen-liang, ZHENG Chao-min

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

Abstract: The critical temperature of thermal explosion (T_{cr}) of PBX-A explosive chargers containing (AP) with diameter of 10, 15, 20, 30 mm and 40 mm and ratio of length to diameter of 1:1 was measured by self-developed test device of determining the critical temperature of thermal explosion of explosives and propellants. The critical temperature of thermal explosion and 5 s explosion temperature of PBX-A before and after aging 70 days under 85 °C was measured by the T_c measurement and an explosion temperature test apparatus. The degree of responses to the constant temperature heat stimulus, critical temperature of thermal explosion of charge with different diameter, relationship between time to ignition (t) and temperature (T) and change of thermal performance of PBX-A explosive before and after aging was obtained. Results show that the combustion of unconstrained PBX-A explosive charger with diameter of less than 40 mm only occurs at a constant temperature. The value of T_{cr} extrapolated by the fitting equation is over 120 °C for PBX-A explosive charger with diameter of 1 m and ratio of length to diameter ratio of 1:1. The linear relationship between $\ln t$ and $1/T$ can be true only in a very narrow temperature range. The T_{cr} of PBX-A explosive charger after aging 70 days under 85 °C does not change, however, its 5 s explosion temperature decreases by 4.6 °C.

Key words: casted polymer bonder (PBX); thermal safety; critical temperature of thermal explosion; time to ignition

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.016