

文章编号: 1006-9941(2016)12-1188-05

机械球磨法制备纳米 HNS 及其热分解性能

宋小兰¹, 王毅², 刘丽霞³, 安崇伟¹, 王晶禹¹, 张景林¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051; 3. 北方爆破科技有限公司阳泉分公司, 山西 阳泉 045000)

摘要: 为细化六硝基芪(HNS), 采用高能球磨法制备出了平均粒径为 94.8 nm 的纳米 HNS 炸药。用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、红外(IR)、X 光电子能谱(XPS)、DSC-IR 和 5 s 爆发点, 进行了 HNS 样品的表征和分析。结果表明, 球磨后炸药的微观形貌呈类球形, 粒度呈正态分布。机械球磨作用并未改变 HNS 原有的晶型、分子结构、及表面元素, 说明该制备纳米 HNS 方法十分可靠。纳米 HNS 热分解的表现活化能较原料 HNS 高 $12.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明纳米 HNS 分子的活化需要更高的能量。纳米 HNS 被加热后分解成了大量的 CO_2 和少量 H_2O , 而 N 元素以非极性的 N_2 分子存在。纳米 HNS 的 5s 爆发点 (T_{5s}) 较原料高 $12.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 说明纳米 HNS 具有更低的热感度。

关键词: 纳米炸药; 六硝基芪(HNS); 活化能; 分解产物; 5 s 爆发点

中图分类号: TJ55; TQ564

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.010

1 引言

六硝基芪(HNS)是一种感度低、能量高的硝基炸药。其爆速为 $7250 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\rho = 1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 与 TNT 相近; 撞击感度约为 $H_{50} = 60 \text{ cm}$ (5 kg 落锤)。HNS 具有良好的耐热性, 可在高温高压环境中使用, 还可应用在高过载弹药中。特别是, HNS 是冲击片雷管中的首选装药^[1-5]。但粒度大的 HNS 在冲击片产生的窄脉冲作用下不容易被起爆, 而细化 HNS 则容易被冲击片起爆, 且越细越易起爆^[6-7]。因此, 纳米 HNS 在冲击片雷管中的应用具有研究价值。

对于 HNS, 传统的细化方法是喷射细化法。如王平等^[8-9]用低温结晶法制备了平均粒径为 $0.36 \text{ }\mu\text{m}$, 纯度为 98.5% 的超细 HNS; 还采用溶剂/非溶剂法制备超细 HNS/HMX 混合晶体, 当 HNS 的质量分数达到 0.8 时, 复合粒子粒径达到 $0.1 \sim 0.4 \text{ }\mu\text{m}$, 比表面积为 $14.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 飞片感度起爆能为 $0.49 \sim 0.58 \text{ J}$ 。雷波等人^[10]采用重结晶法提纯了 HNS-II, 并通过振动空穴效应将纯化的 HNS 细

化, 产物比表面积达到 $9.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 冲击片雷管的起爆能量降低到 0.557 J 。事实上, 喷射细化法细化 HNS 是溶剂-反溶剂过程。由于 HNS 不溶于大部分溶剂, 只能少量溶解于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO), 因此, 喷射细化制备纳米 HNS 要消耗大量有毒溶剂。本研究使用的机械球磨法则与传统喷射细化法存在明显不同之处。

2 实验部分

2.1 原料

原料 HNS(I 型), 甘肃银光化工集团公司; 甲醇、乙醇、二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津广福化工有限公司; 铅珠(直径为 $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$), 山东淄博宇邦工业陶瓷有限公司。

2.2 制备过程

首先, 须对原料 I-HNS 进行提纯处理。将一定量的 HNS-I 装入三口烧瓶中, 加入 DMF, HNS 与 DMF 的用量为 $1 \text{ g} : 7 \text{ mL}$ 。此时 HNS 还不能完全溶解于 DMF 中。然后, 将烧瓶放入油浴中升温至 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 。保温 30 min 后停止加热, 自然冷却到室温, 然后将物料倒入烧杯中并放入冰水浴 ($<5 \text{ }^\circ\text{C}$)。将析出的 HNS 滤出, 用无水甲醇洗涤三次, 干燥, 得到纯化 HNS。

将 20 g 提纯后的 HNS、 200 g 铅珠 ($\phi = 0.3 \text{ mm}$)、 50 mL 乙醇、 50 mL 蒸馏水同时放入内衬陶瓷的不锈

收稿日期: 2016-06-17; 修回日期: 2016-08-09

基金项目: 国家自然科学基金资助(51206081)

作者简介: 宋小兰(1977), 女, 副教授, 主要从事含能材料研究。
e-mail: songxiaolan00@126.com

通信联系人: 王毅(1980-), 男, 副教授, 主要从事含能材料研究。
e-mail: wangyi528528@aliyun.com

钢研磨罐中(容积约 300 mL)。密封后,将球磨罐固定在德国 RETSCH 公司生产的 PM400 高能行星磨中。设定转速 $350 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 开机研磨 8 h 后取出物料, 分离球与料, 并将湿料干燥, 得到纳米 HNS。

2.3 样品表征

SEM 分析采用日本电子株式会社的 JEOL jsm-7500 型场发射扫描电镜(SEM)。

XRD 分析采用德国布鲁克公司的 Advance D8 型 X 射线粉末衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 靶辐射, 管电压为 40 kV, 电流为 30 mA。

IR 采用美国赛默飞公司的 Nicolet 6700 型红外光谱仪, 用溴化碘压片。

XPS 分析采用日本 Ulvac 公司的 PhiPHI-5000 型 X 射线光电子能谱。

DSC 分析采用日本岛津公司的同步热分析仪, 升温速率为 $5, 10, 15, 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛, 样品 $2 \sim 5 \text{ mg}$, Al_2O_3 坩埚。

产物分析采用梅特勒-托利多 DSC-IR 联用系统, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

爆发点由河南鹤壁鑫泰高科仪器制造公司生产的 FCY-1A 型爆发点测定仪测试。

3 结果与讨论

3.1 形貌与结构

图1为球磨样品的SEM图。可以看出, 经过长时

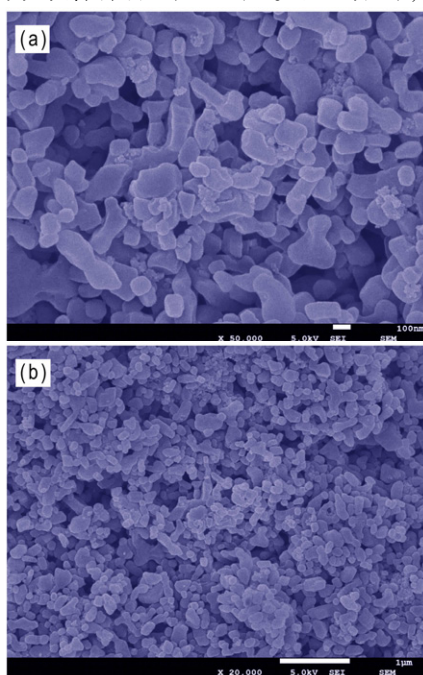


图1 纳米 HNS 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of nanometer HNS

间机械球磨处理, HNS 炸药颗粒已被粉碎为大小均一的细颗粒, 呈类球状。用 NanoMeasurer 软件统计了图 1b 中约 500 个颗粒的尺寸, 计算出球磨样品的粒度分布, 结果如图 2 所示。可以看出, HNS 粒子尺寸呈正态分布。由频度分布曲线计算的样品平均粒径为 94.8 nm ; 该值与累积分布曲线中的中位粒径 ($d_{50} = 93.5 \text{ nm}$) 基本一致。对球磨后的 HNS 进行了 XRD 分析, 结果如图 3。可以看出, 长时间球磨处理并未出现喷射细化后的转晶现象。

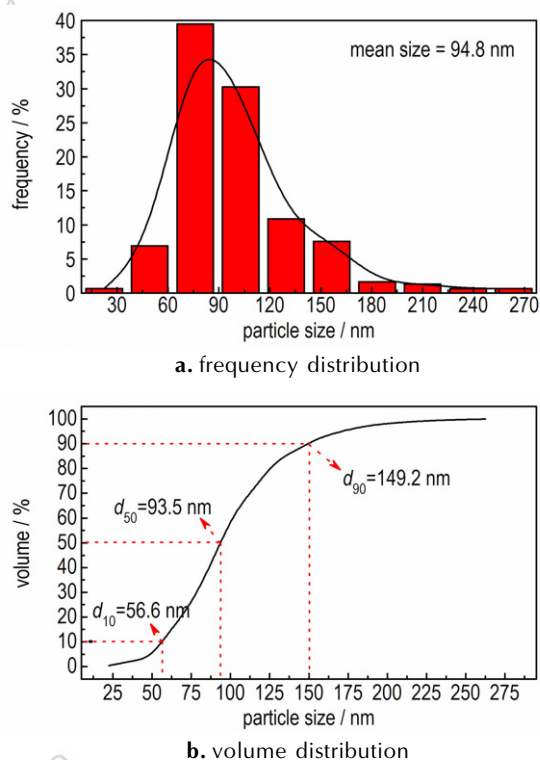


图2 纳米 HNS 的粒度分布图

Fig.2 Particle size distribution of nanometer HNS

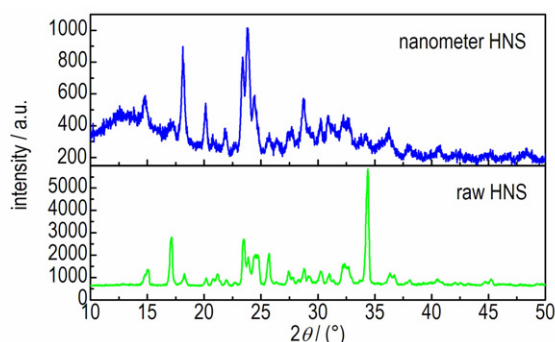


图3 纳米 HNS 和原料 HNS 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectra of nanometer HNS and raw HNS

另外, 采用 IR 检测了球磨前后 HNS 炸药分子结构中所包含的基团, 结果如图 4 所示。纳米 HNS 的

IR 图谱在 3100 cm^{-1} 处出现了 C—H 键的伸缩振动, 在 $(1600\pm 20)\text{ cm}^{-1}$ 处出现苯环骨架中 C=C 键的伸缩振动, 在 1532 cm^{-1} 处出现 $-\text{NO}_2$ 基团的反对称伸缩振动, 1339 cm^{-1} 处对应 $-\text{NO}_2$ 基团的对称伸缩振动。纳米 HNS 的 IR 图谱与原料 HNS 完全一致, 说明长时间、高强度的球磨作用不会改变 HNS 的分子结构。本研究采用了灵敏度较高的 XPS 分析, 结果如图 5。可以看出, 球磨后 HNS 样品中出现 3 个峰, 分别对应 O、N、C 这三种元素的 1s 轨道电子的激发。未检测到 Zr 及其他元素, 说明本研究制备的纳米 HNS 中不存在 Zr 磨珠被磨碎的现象。

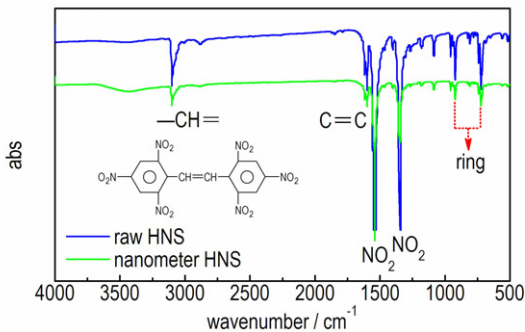


图 4 纳米 HNS 和原料 HNS 的 IR 图谱

Fig. 4 IR spectra of nanometer HNS and raw HNS

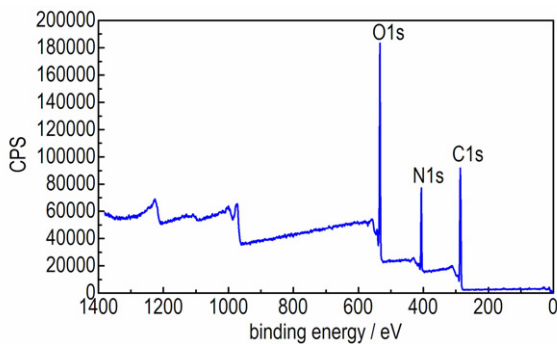


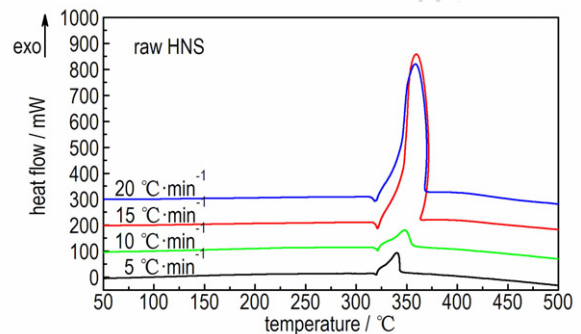
图 5 纳米 HNS 的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectrum of nanometer HNS

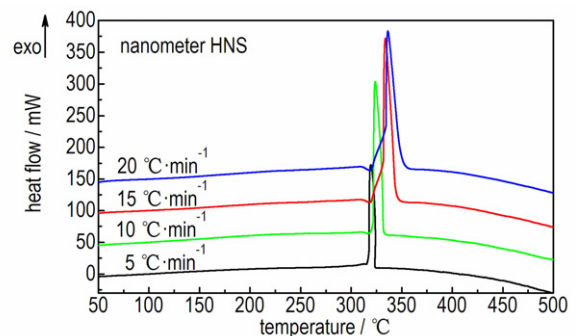
3.2 热分解特性

为研究纳米 HNS 的热分解特性, 对球磨前后的样品进行了 DSC 分析, 结果如图 6 所示。图 6a 表明, 原料 HNS 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前没有吸热过程, 也没有放热过程, 当温度达到 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 出现了一个小的吸热峰, 对应 HNS 的熔化。紧接着出现一个大放热峰, 对应 HNS 的热分解。图 6b 表明, 纳米 HNS 的放热峰更尖锐, 说明放热过程更集中。通过采集不同升温速率下的放热峰温, 采用 Starink 法 (公式 1^[11]) 计算了原料 HNS 和纳米 HNS 表观热分解活化能 (E_s), 结果如

图 7 所示。原料 HNS 的活化能 $E_s = 198.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 纳米 HNS 的 $E_s = 211.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。说明, 纳米 HNS 的活化过程需要更多的能量。



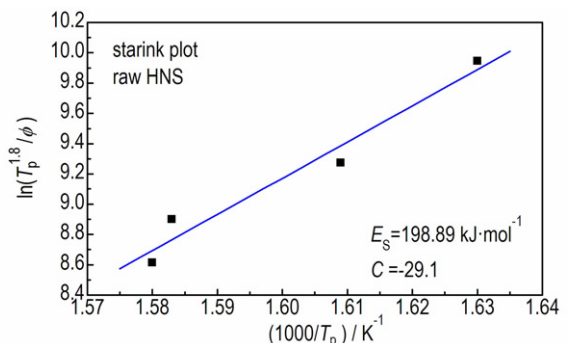
a. DSC traces of raw HNS



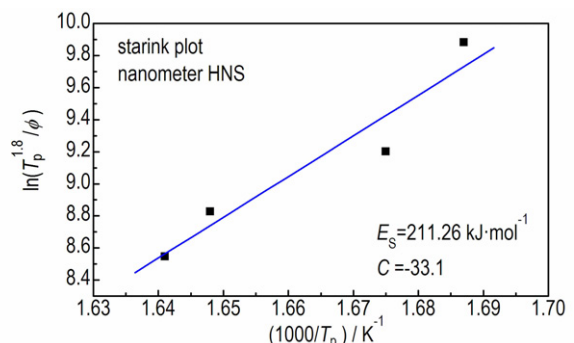
b. DSC traces of nanometer HNS

图 6 样品的 DSC 图谱

Fig. 6 DSC traces of samples



a. starink plot of raw HNS



b. starink plot of nanometer HNS

图 7 样品的动力学直线图

Fig. 7 Kinetic plots of samples

$$\ln\left(\frac{T_p^s}{\varphi}\right) = A \cdot \frac{E_s}{RT_p} + C \quad (1)$$

式中, T_p 为 DSC 曲线中热分解的放热峰温度, K。 φ 为 DSC 测试中的升温速率, $K \cdot \text{min}^{-1}$ 。 E_s 为热分解的表观活化能, $J \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 s 和 A 为常数, 在 Kissinger 方法中, $s=2, A=1$; 在 Ozawa 方法中, $s=0, A=1.0518$; 在 Starink 方法中, $s=1.8, A=1.0070-1.2 \times 10^{-8} E_s$ 。

3.3 分解产物分析

采用 DSC-IR 对纳米 HNS 样品的热分解产物进行分析, 结果如图 8 和图 9 所示。可以看出, 纳米 HNS 热分解产物的 IR 图谱上仅有 CO_2 和少量 H_2O 的信号, 没有关于 N 的信号。通常, 硝基炸药的热分解始于分子中 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键的断裂, 这与硝酸酯炸药和硝胺炸药类似^[12-14]。脱落的 $\cdot\text{NO}_2$ 自由基会与碳链碎片 ($-\text{CH}-$) 或胺基碎片 ($-\text{NH}-$) 发生反应, 生成大量 CO_2 气体以及一些氮氧化物 (NO_2 、 NO 或 N_2O)。例如, HMX/NC 纳米复合物的分解产物为 CO_2 和 N_2O ; 而且, 随着 HMX 含量的增加, N_2O 峰越强^[15]。

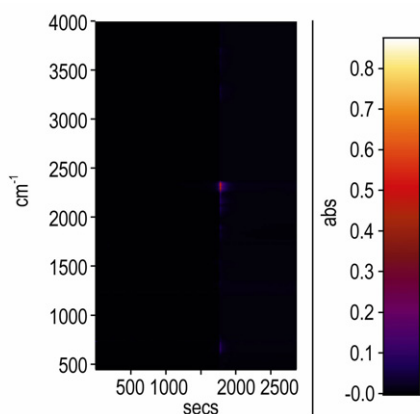


图 8 纳米 HNS 热分解的 False Color 图

Fig. 8 False color image for thermal decomposition of nanometer HNS

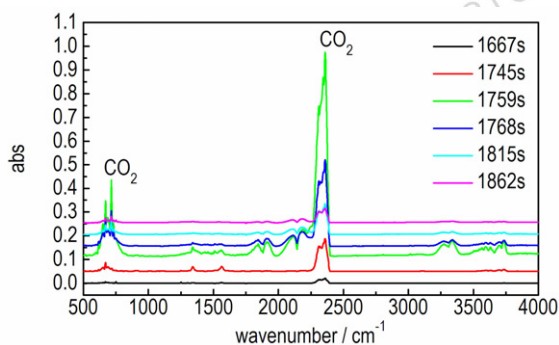


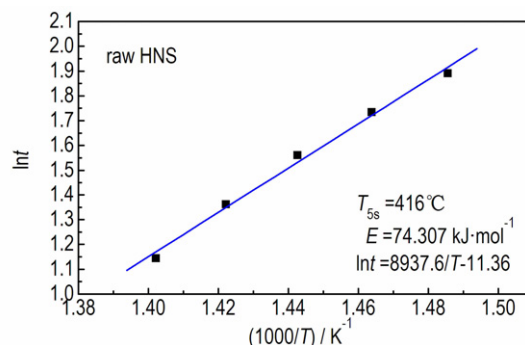
图 9 纳米 HNS 分解产物的 IR 图

Fig. 9 IR spectra for decomposition products of nanometer HNS

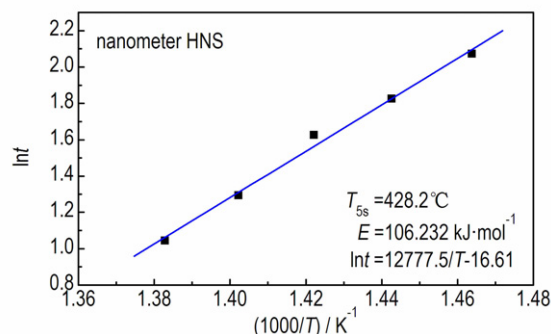
当然, HNS 分子中不存在胺基, 无法发生 $\cdot\text{NO}_2$ 与 $-\text{NH}-$ 的氧化还原反应。但 $\cdot\text{NO}_2$ 与 $-\text{CH}-$ 反应也可能生成 N_xO_y 。在本研究中, 没有检测到氮氧化物的信号, 说明纳米 HNS 分子中的氮元素主要以非极性的气态 N_2 分子存在。 N_xO_y 的生成焓 (ΔH_f) 通常为正值, 而 N_2 的生成焓 $\Delta H_f = 0$ (298 K)。 CO_2 的 ΔH_f ($-393.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 298 K), 也低于 CO 的生成焓 ($-110.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 298 K)。这说明纳米 HNS 在较低的温度下即充分释放了其化学潜能。

3.4 热感度分析

测试了原料和纳米 HNS 的热感度, 结果如图 10 所示。从图 10 看出, 球磨后, HNS 的 5 s 爆发点 (T_{5s}) 有所增加, 说明纳米 HNS 的热感度比原料 HNS 低。热感度与机械感度和冲击波感度不同。炸药在机械力或爆轰波的作用下会产生热点, 热点的成长将导致爆轰。而在热感度试验中, 几乎所有炸药粒子的温度都是线性增长的, 不存在热点的产生和成长。所以, 炸药分解的难易程度决定了爆发的快慢。反应炸药分解难易程度的是炸药的热分解活化能。DSC 结果显示, E_s (纳米 HNS) $> E_s$ (原料 HNS)。在爆发点试验中, 计算得到的结果仍然是 E (纳米 HNS) $> E$ (原料 HNS)。说明实验结果具有一致性。



a. plot of 5 s explosion point for raw HNS



b. plot of 5 s explosion point for nanometer HNS

图 10 5 s 爆发点直线图

Fig. 10 Plots of 5 s explosion point tests

4 结 论

(1) 利用高能球磨法制备了平均粒度为 94.8 nm 的纳米 HNS。纳米 HNS 的晶型、分子结构和表面元素与原料 HNS 相同。

(2) 对球磨前后的样品进行了 DSC 测试, 并采用 Starink 法计算了原料和纳米 HNS 的表观热分解活化能 E_s , 得出 $E_s(\text{原料}) = 198.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_s(\text{纳米}) = 211.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 纳米 HNS 表观活化能较原料 HNS 高 $12.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明纳米 HNS 的热分解具有更高的活化能。

(3) 对纳米 HNS 进行了 DSC-IR 分析, 结果表明, 纳米 HNS 的分解产物为大量 CO_2 和少量 H_2O , N 元素以 N_2 的形式存在。

(4) 对球磨前后样品进行了热感度试验。纳米 HNS 的 5 s 爆发点 ($428.2 \text{ }^\circ\text{C}$) 略高于原料 HNS 的 5 s 爆发点 ($416 \text{ }^\circ\text{C}$), 说明纳米炸药具有较低的热感度。

参考文献:

- [1] Williams M R, Werling S V. Slapper detonator; US patent, US005370053A[P], 1994.
- [2] McCormick R N, Boyd M D. Bidirectional slapper detonator; US patent, US4471697[P], 1984.
- [3] Harris S M, Klassen S E. Development of an ultrafine HNS for use in modern slapper detonators[C]//41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit 6-9 January 2003, Reno, Nevada, AIAA 2003-240.
- [4] Tarver C M, Chidester S K. Ignition and growth modeling of short pulse shock initiation experiments on fine particle hexanitrostilbene(HNS)[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 500: 44-49.
- [5] Schwarz A C. Study of factors which influence the shock-initiation sensitivity of hexanitrostilbene HNS[R]. SAND 80-2372, 1981, 3: 1-23.
- [6] Waschl J, Richardson D. Effect of specific surface area on the sensitivity of hexanitrostilbene to flyer plate impact[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991, 9: 269-282.
- [7] Setchell R E. Grain-size effects on the shock sensitivity of hexanitrostilbene(HNS) explosive[J]. *Combustion and Flame*, 1984, 56: 343-345.
- [8] 王平, 秦德新, 聂福德, 等. HNS 的细化工艺研究[J]. 含能材料, 2001, 9(4): 153-155.
WANG Ping, QIN De-xin, NIE Fu-de, et al. Study on the preparation technology of ultrafine HNS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 153-155.
- [9] 王平, 刘永刚, 张娟, 等. 超细 HNS/HMX 混晶的制备与性能[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 187-189.
WANG Ping, LIU Yong-gang, ZHANG Juan, et al. Preparation and performance of HNS/HMX superfine microcrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 187-189.
- [10] 雷波, 史春红, 马友林, 等. 超细 HNS 的制备和性能研究[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 138-141.
LEI Bo, SHI Chun-hong, MA You-lin, et al. Preparation and characterization of ultrafine HNS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 138-141.
- [11] Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics in solids[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1997, 48: 125-149.
- [12] Liu Z R, Liu Y, Fan X P. Thermal decomposition of RDX and HMX explosives part III: mechanism of thermal decomposition [J]. *Chinese Journal of Explosives Propellants*, 2006, 29: 14-18.
- [13] Ding L, Zhao F Q, Pan Q. Research on the thermal decomposition of NEPE propellant containing CL-20 by situ/RSFT-IR [J]. *Chinese Journal of Explosives Propellants*, 2008, 31: 77-81.
- [14] Jiao Q J, Zhu Y L, Xing J C. Thermal decomposition of RDX/AP by TG-DSC-MS-FTIR[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 116: 1125-1131.
- [15] Wang Y, Song X L, Song D. Synthesis, thermolysis, and sensitivities of HMX/NC energetic nanocomposites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312: 73-83.

Thermal Decomposition Performance of Nano HNS Fabricated by Mechanical Milling Method

SONG Xiao-lan¹, WANG Yi², LIU Li-xia³, AN Chong-wei¹, WANG Jing-yu¹, ZHANG Jing-lin¹

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. North Blasting Technology Co., Ltd. Yangquan Branch, Yangquan 045000, China)

Abstract: To refine the hexanitrostilbene(HNS), nanometer HNS explosive with average particle size of 94.8 nm was prepared by a high energy ball milling method. The characteristics and analysis of the HNS sample were performed by scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffractometry(XRD), infrared(IR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), DSC-IR analysis and 5s explosion temperature. Results show that after ball milling, the micro morphology of the explosive is near-spherical, and the particle reveals a normal distribution. The mechanical ball milling action does not change the original crystal form, molecular structure, and surface elements of HNS, showing that mechanical milling is a kind of reliable method for fabrication of nanometer HNS. The apparent activation energy of thermal decomposition of nanometer HNS is $12.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ higher than that of raw HNS, indicating that the activation of nano HNS molecules requires a higher energy. After heating, nanometer HNS decomposes into a large number of CO_2 and a small amount of H_2O , while the N element is present in the non polar N_2 molecule. The 5 s explosion temperature of nanometer HNS is $12.2 \text{ }^\circ\text{C}$ higher than that of raw HNS, meaning that the nanometer HNS has lower thermal sensitivity.

Key words: nano explosives; hexanitrostilbene(HNS); activation energy; decomposition products; 5s explosion temperature

CLC number: TJ55; TQ564

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.010