

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.01.007

HMX 基推进剂临界起爆压力的研究*

黄 韵^① 王 旭^① 徐 森^{①②} 刘大斌^① 吴 越^{①③}

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

③贵州省贵安新区公安局(贵州贵阳,550003)

[摘 要] 为了研究 HMX 含量、粒径和形貌对复合推进剂临界起爆压力的影响,对设计出的 7 组配方开展了临界起爆条件试验,计算了相应的冲击波临界起爆压力。结果表明,HMX 质量分数分别为 5%、10%、15% 时,推进剂的临界起爆压力分别是 15.40、7.99、7.55 GPa;HMX 质量分数相同,中位粒径分别为 5.432、6.482、9.121、136.800 μm 时,推进剂的临界起爆压力分别是 7.99、7.99、9.42 ~ 15.40、9.04 ~ 15.40 GPa;当 HMX 的颗粒分布跨度较大时,临界起爆压力为 7.99 GPa。随着 HMX 的含量在一定范围内增高,复合推进剂的临界起爆压力减小;随着 HMX 的中位粒径增大,复合推进剂的临界起爆压力增大;颗粒的类球形结构能大幅提高临界起爆压力。

[关键词] 临界起爆压力;隔板试验;HMX;复合推进剂

[分类号] TJ55

Study on Critical Initiation Pressure of HMX-base Propellant

HUANG Yun^①, WANG Xu^①, XU Sen^{①②}, LIU Dabin^①, WU Yue^{①③}

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② Nanjing Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

③ Guian New District Public Security Bureau of Guizhou Province (Guizhou Guiyang, 550003)

[ABSTRACT] Seven types of HMX samples were tested at their critical initiation conditions and corresponding critical initiation pressures of shockwave were calculated to analyze the influence of the content, particle size and appearance of HMX on the critical initiation pressure of composite propellant. The results show that the critical initiation pressures are 15.40, 7.99 GPa and 7.55 GPa at the HMX content of 5%, 10% and 15%, respectively; the critical initiation pressures at a fixed amount of HMX are 7.99, 7.99, 9.42-15.40 GPa and 9.04-15.40 GPa at various medium particle sizes of 5.432, 6.482, 9.121 μm and 136.800 μm , respectively. The critical initiation pressure is 7.99 GPa when HMX shows a large particle distribution. It shows that the critical initiation pressure decreases with the increase of HMX content in a certain range; the critical initiation pressure increases with the increase of the medium particle size of HMX; and spherical-like structure of the particle has a great influence on the critical initiation pressure.

[KEYWORDS] critical initiation pressure; scale gap test (SGT); HMX; composite propellant

引言

火炸药在制造、运输、储存和使用的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,造成人员伤亡、设备和建筑设施破坏等严重后果^[1]。复合推进剂不同于一般的火炸药,对于它

的危险性,人们传统的认识是易发生燃烧,不具有整体爆轰的危险;但对于高能复合推进剂而言,这种传统的认识显然是不科学的^[2]。高能固体复合推进剂中含有大量高能炸药,高能炸药本身具有较高的机械感度和冲击波感度。因此,如何保证高能复合推进剂在研究、制造、实验、运输、装卸、储存、保管及处理过程中的安全性,是人们非常关注的问

* 收稿日期:2019-01-28
基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2006AA09Z349);国家自然科学基金资助项目(50276042)
第一作者:黄韵(1994-),男,硕士研究生,主要从事固体推进剂低易损性能研究。E-mail:2653538341@qq.com
通信作者:徐森(1981-),男,硕士,副教授,主要从事含能材料的制造与应用、含能材料安全技术和危险品分类研究。E-mail:xusen@njust.edu.cn

题^[3]。

炸药感度不仅受炸药化学性质的影响,而且与晶体特性密切相关,其中,晶体特性(包括颗粒形貌等)对感度影响非常显著^[4]。文献[5-6]分别对 HMX 在起爆药和猛炸药中粒度与感度的关系进行了相关研究;国外学者也进行了关于炸药粒度与感度关系的理论和实验研究^[7-13]。但对于复合推进剂而言,其粒度对感度的影响与火炸药不尽相同,存在组分含量影响感度的可能性,目前国内外研究不多。HMX 作为高能复合推进剂的重要组分,具有密度大、能量高等优点,但是同时也带来了感度较高的问题。冲击波感度是评价推进剂爆轰特性的主要参量,也是评价推进剂危险等级及易损性的重要指标^[14]。为了研究 HMX 对复合推进剂配方安全性的影响,本文中,开展了 HMX 含量、粒径和形貌对复合推进剂临界起爆压力的影响研究。

1 试验部分

1.1 配方设计

为了研究 HMX 的质量分数、粒径和形貌对复合推进剂临界起爆压力的影响,设计了 7 组配方 a~g,如表 1 所示。表 1 中,配方 a 不含 HMX,作为空白对比。配方体系包括:HTPB 黏结剂、AP、Al 和 HMX,固体质量分数为 83%。按照设计方案,将样品分为两个研究系列,见表 2。其中,第 1 系列样品 a、b、c 和 d 中的原材料完全一样,AP、Al 的比例一致,HMX 含量不同;第 2 系列样品 c、e、f、g 的配方组分比例完全相同,但 HMX 的粒径、形貌不同。形貌从微观形状(晶体结构)、宏观特征(颗粒分散状况)两方面进行分析。

1.2 原材料的粒径表征

HMX 粒径用丹东百特仪器有限公司 BT-9300ST 型激光粒度分析仪进行测定。

1.3 隔板试验装置

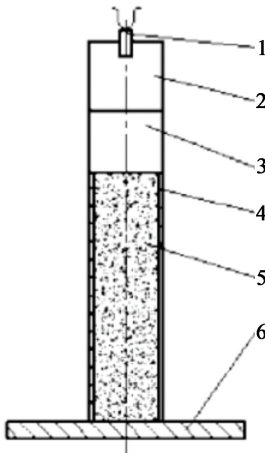
采用隔板试验研究不同配方的临界起爆压力。隔板试验的装置示意图如图 1 所示。试验样品以浇注方式装入冷拉无缝碳样品管中,样品管的外直径为 (48.0 ± 2.0) mm,壁厚为 (4.0 ± 0.1) mm,长度为 (139.7 ± 0.1) mm。主发药柱为 160 g 标准药柱,直径为 (50.0 ± 1.0) mm。将有机玻璃薄片(每片厚度 0.20 mm)堆积控制隔板厚度。样品管下部放一块方形低碳钢见证板,边长为 (150.0 ± 10.0) mm,厚度为 9.5 mm。试验时,雷管紧贴主发药柱,固定好引爆。如果在试验中见证板上出现与试样管尺寸相

表 1 推进剂配方中 HMX 的种类、质量分数和形貌

Tab. 1 Types, mass fraction and morphologies of HMX in different propellant formulation			
配方编号	种类	$\omega/\%$	HMX 形貌
a	不含 HMX	0	
b	HMX-I	5	棱柱形,颗粒分散
c	HMX-I	10	棱柱形,颗粒分散
d	HMX-I	15	棱柱形,颗粒分散
e	HMX-II	10	棱柱形,颗粒分散
f	HMX-III	10	棱柱形,颗粒团聚
g	HMX-IV	10	类球形

表 2 试验分组

Tab. 2 Grouping arrangements of test		
试验系列	影响因素	配方编号
1	质量分数	a, b, c, d
2	粒径、形貌	c, e, f, g



1 - 雷管; 2 - 主发药柱; 3 - 隔板;
4 - 样品管; 5 - 样品; 6 - 见证板。

图 1 隔板试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SGT assembly

当的圆孔,结果判为穿孔,否则判为未穿孔。试验现象中,样品管的状况用样品管剩余高度表现,选取试验结果为见证板穿孔时的最大厚度作为临界隔板厚度。

2 结果与讨论

2.1 HMX 的粒径表征

激光粒度分析仪测定得到 HMX 样品的中位粒径 D_{50} 和其他参数,如表 3 所示。

由表 3 可知, HMX-II 粒径曲线呈单峰分布,分

表 3 HMX 样品的粒径分析

Tab. 3 Particle size analysis of HMX samples

配方 编号	种类	$D_{50}/\mu\text{m}$	曲线峰	分布范 围/ μm	分布 跨度
c	HMX- I	5.432	双峰	0.188 ~ 51.990	2.47
e	HMX- II	136.800	单峰	0.288 ~ 1 000.000	2.25
f	HMX- III	6.482	双峰	0.188 ~ 133.700	4.29
g	HMX- IV	9.121	双峰	0.169 ~ 120.300	2.64

布跨度最小且中位粒径是 4 种样品中最大的。HMX- I、HMX- III 和 HMX- IV 这 3 种样品中位粒径比较接近,且相对于 HMX- II 差别很大,粒径均呈双峰分布。其中,HMX- III 粒径分布跨度最大,HMX- I 和 HMX- IV 分布跨度相近。从粒径分布范围来看,中位粒径最大的 HMX- II 分布范围也是最宽的,其次为 HMX- III、HMX- IV 和 HMX- I。

2.2 临界起爆压力试验

2.2.1 不同 HMX 含量的复合推进剂

表 4 为第 1 系列中 4 组配方(配方 a、b、c 和 d)隔板试验后记录的具体结果,其中,包括配方编号、隔板数量 n 、隔板厚度 δ 、样品管剩余高度 h 和见证板穿孔情况。试验后的见证板及样品管的照片如图 2 所示。

由表 4 和图 2 可知,配方 a 在隔板片数分别为 0、5 时,试验后样品、样品管完全破碎,见证板未穿

表 4 第 1 系列隔板试验结果

Tab. 4 Results of scale gap test of the first series

配方 编号	n	δ/mm	h/mm	见证板 情况
a	5	1.0	0	未穿孔
a	0	0	0	未穿孔
b	75	15.0	80.2	未穿孔
b	70	14.0	71.6	未穿孔
b	60	12.0	58.1	未穿孔
b	50	10.0	43.3	未穿孔
b	25	5.0	0	未穿孔
b	0	0	0	穿孔
c	87	17.4	106.6	未穿孔
c	83	16.6	127.1	未穿孔
c	81	16.2	48.2	未穿孔
c	80	16.0	0	穿孔
c	80	16.0	0	穿孔
c	70	14.0	0	穿孔
d	97	19.4	133.9	未穿孔
d	92	18.4	78.5	未穿孔
d	90	18.0	104.2	未穿孔
d	88	17.6	115.4	未穿孔
d	87	17.4	0	未穿孔
d	87	17.4	0	穿孔

孔。配方 b 在不加隔板时,试验后样品管完全破碎,见证板穿孔;当隔板厚度为 5.0 mm(25 片)时,试验后样品管完全破碎,但见证板未穿孔。通过试验现

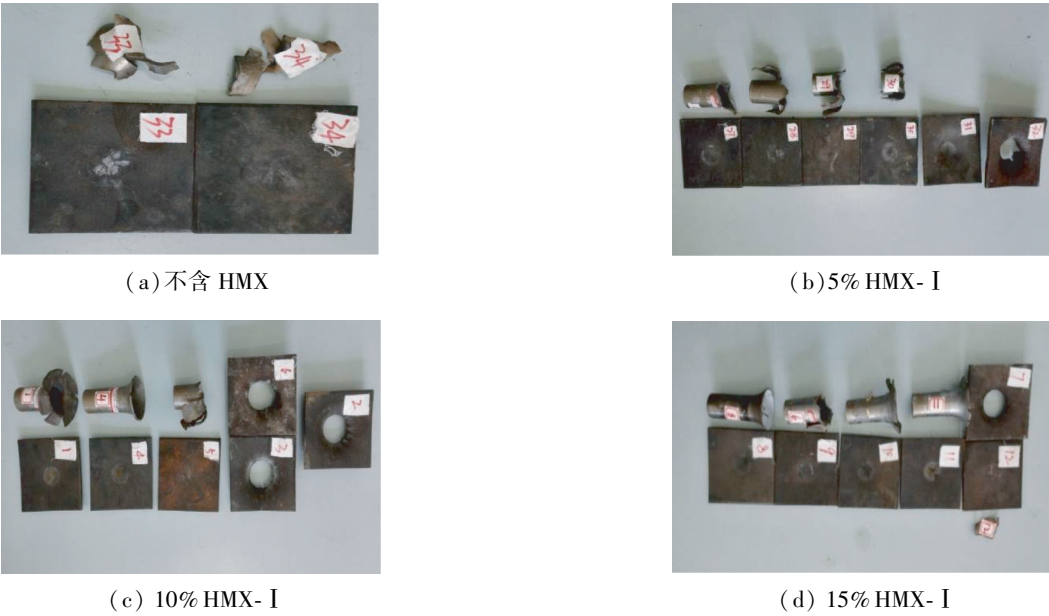


图 2 第 1 系列试验后的见证板及样品管

Fig. 2 Witness plates and sample tubes of the first series after the experiment

象和判断依据,得出样品 a、b、c 和 d 在隔板试验中被引爆的临界隔板厚度分别为:配方 a 在隔板试验中无法被引爆,配方 b、c 和 d 的临界隔板厚度分别为 0~5、16.0 mm 和 17.4 mm。

根据文献[15]的标准,药柱爆炸后,其冲击波压力在隔板中的指数衰减公式:

$$p = 15.4e^{-0.041x} (0 \leq x \leq 50 \text{ mm})。$$
 (1)

式中: p 为冲击波在隔板中传播了距离 x 时的压力, GPa; x 为冲击波在隔板中的传播距离,mm。

计算得到配方 a、b、c 和 d 的临界起爆压力,见表 5。表 5 中, δ_0 为见证板穿孔时隔板厚度, p 为冲击波临界起爆压力。

表 5 第 1 系列见证板穿孔时的隔板厚度
及冲击波临界起爆压力

Tab. 5 Thicknesses of scale gaps and critical initiation pressure of the first serices when witness plates are perforated			
配方编号	$\omega(\text{HMX})/\%$	δ_0/mm	p/GPa
a	0		
b	5	0	15.40
c	10	16.0	7.99
d	15	17.4	7.55

根据配方 a、b、c 和 d,建立配方中临界起爆压力与 HMX 质量分数的关系,见图 3。

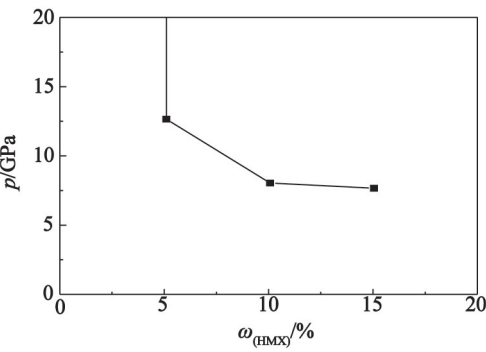


图 3 临界起爆压力与 HMX 质量分数的关系
Fig. 3 Relation ship between critical initiation pressure and mass fraction of HMX

由图 3 可以知道,随着配方中 HMX 质量分数的增加,复合推进剂的临界起爆压力逐渐降低。当 HMX 的质量分数为 0 时,推进剂不会被冲击波引爆,其临界起爆压力为无穷大。当 HMX 的质量分数由 5% 提高到 10% 时,临界起爆压力减小了约 48%;当 HMX 的质量分数由 10% 提高到 15% 时,临界起爆压力只略微减少了约 5.5%。可见,在质量分数增加到一定程度时,临界起爆压力的降低程度

逐渐减小。
2.2.2 不同 HMX 粒径和形貌的复合推进剂

表 6 为第 2 系列中 4 组配方(配方 c、e、f 和 g)隔板试验后记录的具体结果。试验后的见证板及样品管的照片如图 4 所示。

表 6 第 2 系列隔板试验结果

Tab. 6 Results of scale gap test of the second serices				
配方编号	n	δ/mm	h/mm	见证板情况
c	87	17.4	106.6	未穿孔
c	83	16.6	127.1	未穿孔
c	81	16.2	48.2	未穿孔
c	80	16.0	0	穿孔
c	80	16.0	0	穿孔
c	70	14.0	0	穿孔
e	81	16.2	0	未穿孔
e	80	16.0	0	未穿孔
e	80	16.0	0	未穿孔
e	78	15.6	33.7	未穿孔
e	75	15.0	0	未穿孔
e	65	13.0	0	未穿孔
f	81	16.2	120.5	未穿孔
f	80	16.0	0	穿孔
g	81	16.2	128.6	未穿孔
g	80	16.0	56.2	未穿孔
g	75	15.0	75.2	未穿孔
g	70	14.0	89.4	未穿孔
g	65	13.0	69.4	未穿孔
g	60	12.0	37.0	未穿孔

由表 6 可以知道,配方 c 的临界起爆的隔板厚度为 16.0 mm。配方 e 在隔板数量分别为 65、75、80、80、81,相应的隔板厚度分别为 13.0、15.0、16.0、16.0、16.2 mm 时,试验后样品、样品管完全破碎,见证板均未穿孔。配方 g 在隔板数量分别为 60、65、70、75、80、81,相应隔板厚度分别为 12.0、13.0、14.0、15.0、16.0、16.2 mm 时,试验后见证板均未穿孔,试验后样品管破裂长度分别为 102.7、70.3、50.3、64.5、83.5、11.1 mm。通过试验现象和判断依据得出,配方 c、e、f 和 g 在隔板试验中被引爆的临界隔板厚度分别为:16.0、0~13.0、16.0 mm 和 0~12.0 mm。

根据临界起爆压力的计算公式,计算得到样品 c、e、f 和 g 的临界起爆压力范围如表 7 所示。

HMX 的中位粒径从小到大依次排列是 c、f、g



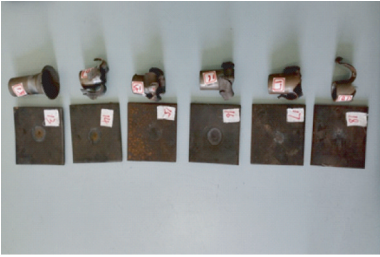
(a) $D_{50} = 5.432\ \mu\text{m}$



(b) $D_{50} = 136.800\ \mu\text{m}$



(c) $D_{50} = 6.482\ \mu\text{m}$



(d) $D_{50} = 9.121\ \mu\text{m}$

图 4 第 2 系列试验后的见证板及样品管
Fig. 4 Witness plates and sample tubes of the second series after the experiment

表 7 第 2 系列见证板穿孔时的隔板厚度及冲击波临界起爆压力

Tab. 7 Thicknesses of scale gaps and critical initiation pressure of the second series when witness plates are perforated

配方编号	$D_{50}/\mu\text{m}$	δ_0/mm	p/GPa
c	5.432	16.0	7.99
e	136.800	0 ~ 13.0	9.04 ~ 15.40
f	6.482	16.0	7.99
g	9.121	0 ~ 12.0	9.42 ~ 15.40

和 e,其形貌上 f、g 比较特殊。从表 7 分析,配方 c、

f、g、e 的冲击波临界起爆压力分别是 7.99、7.99、9.42 ~ 15.40、9.04 ~ 15.40 GPa。配方 c、f 临界起爆压力相同,分析认为可能是与形貌因素有关。

复合推进剂配方是多组分的,在烧铸、压装、结晶过程中密度具有不连续性,属于非均质炸药。非均质炸药受热升温发生在局部的热点上,爆炸由热点开始和扩大,然后引起整个炸药的爆轰。而爆轰成长阶段的化学反应是颗粒燃烧过程,取决于比表面积的大小。颗粒尺寸越大,其比表面积越小,就越不利于颗粒燃烧,从而冲击波感度降低^[16],临界起爆压力增大。由于配方 e 中含有的 HMX-Ⅱ 的粒径分布宽度大于其他 3 种 HMX 样品,这与刘玉存等^[17]研究结论也一致,即当 HMX 粒度分布范围变大时,小粒径的颗粒更容易填充在大粒径的颗粒间隙中,使得推进剂颗粒之间的空隙变小,从而降低了冲击波感度。

配方 c、f 和 g 中含有的 HMX 样品中位粒径均处于 0 ~ 10 μm 之间,但配方 g 中 HMX 的颗粒形貌有较大不同,其颗粒呈类球形。按照上述 HMX 粒径对临界起爆压力的影响规律,配方 g 的结果应该符合该规律。配方 g 中含有的 HMX 与配方 e 中含有的 HMX 的中位粒径相比小一个数量级,其构成的复合推进剂的临界起爆压力应当较小;但实际临界起爆压力反而相差不大,出现了反常情况,说明已经不再符合中位粒径的影响规律,粒径的形貌影响作用更大。分析认为,可能是因为 HMX-Ⅳ 颗粒的类球形结构,使得实际参与燃烧过程时的接触面积较小,从而冲击波感度更低,临界起爆压力更大。而颗粒的球形化也减小了空隙,使其他颗粒更容易填充,从而提高了临界起爆压力。

配方 f 中含有的 HMX-Ⅲ 颗粒分布跨度较大,按照粒径规律,配方 f 的临界起爆压力应该更大,实际上却和配方 c 相同。说明分布跨度较大时会减小复合推进剂的临界起爆压力,但影响程度较低。

3 结论

1) HMX 质量分数分别为 5%、10%、15% 时,推进剂的冲击波临界起爆压力分别是 15.40、7.99、7.55 GPa。当 HMX 的质量分数在一定范围内增高时,复合推进剂的冲击波临界起爆压力减小。

2) 相同质量分数下, HMX 中位粒径分别为 5.432、6.482、9.121 μm 和 136.800 μm 时,推进剂的冲击波临界起爆压力分别是 7.99、7.99、9.42 ~ 15.40 GPa 和 9.04 ~ 15.40 GPa。粒径的大小对于

复合推进剂的冲击波临界起爆压力具有一定的影响,在形貌相近时,中位粒径增大,复合推进剂的冲击波临界起爆压力也增大。

3) HMX 晶体颗粒球形化能大幅提高复合推进剂的临界起爆压力。HMX 晶体颗粒团聚性加强仅略微减小了复合推进剂的临界起爆压力。

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):10-13,16.
YU T C, WANG X F, WANG J L. Hazard classification procedures for explosive and propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2006,29(1):10-13,16.

[2] 王晓峰. 军用混合炸药的发展趋势[J]. 火炸药学报,2011,34(4):1-4,9.
WANG X F. Developmental trends in military composite explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2011,34(4):1-4,9.

[3] 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 N, LIAO L Q, FAN H J, et al. Sensitivity performances of several typical composite propellants [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18 (3): 324-329.

[4] 李洪珍,康彬,李金山,等. RDX 晶体特性对冲击感度的影响规律[J]. 含能材料,2010,18(5):487-491.
LI H Z, KANG B, LI J S, et al. Effects of RDX crystal characteristics on shock sensitivities[J]. Chinese Journal of Energetic Materials ,2010,18(5):487-491.

[5] 柴涛,张景林. HMX 粒度、粒度级配对混合传爆药性能影响的研究[J]. 中国安全科学学报, 2000,10(3):71-74.
CHAI T,ZHANG J L. Effects of particle size and gradation of HMX on the shock sensitivity and the output of explosive compositions based on HMX [J]. China Safety Science Journal,2000,10(3):71-74.

[6] 王作山,郑敏,刘玉存. HMX 粒度对 HMX/F2641 冲击波起爆感度的影响研究[J]. 华北工学院学报,1999,20(2):171-173.
WANG Z S, ZHENG M, LIU Y C. The influence of HMX granular on the shock sensitivity of HMX /F2641 [J]. Journal of North China Institute of Technology , 1999,20(2):171-173.

[7] KHASAINOV B A , BORISOV A A , ERMOLAEV B S, et al. Two-phase visco-plastic model of shock intiation of detonation in high density pressed explosives[C]//Pro-

ceeding of the 7th Symposium (International) on Detonation. 1981:435-447.

[8] FREY R B. Cavity collapse in energetic materials[C]// Proceeding of the 8th Symposium (International) on Detonation. 1985:385-395.

[9] PRIEE D. Effect of partiele size on the shock sensitivity of porous HE[J]. Journal of Energetic Materials,1988,6(3/4):283-317.

[10] CAMPBELL A W, DAVIS W C, RAMSAY J B, et al. Shock initiation of solid explosives[J]. The Physics of Fluids, 1961,4(4):511.

[11] DINEGAR R H, ROEHESTER R H, MULLLEAN M S. The effect of specific surface on the shock sensitivity of pressed granular PETN[J]. Explosivstolfe, 1963 (9):1.

[12] SCOTT C L. Effect of particle size on shock initiation of PETN, RDX and Tetryl [C]//Proceeding of the 5th Symposium (International) on Detonation. 1972:259-266.

[13] MOULARD H. Particular aspect of the explosive particle size effect on shock sensitivity of cast PBX formulations [C]//Proceedings of the 9th Symposium (International) on Detonation. Portland,1989:18-24.

[14] 张超,秦能,李宏岩,等. 改性双基推进剂冲击波感度研究[J]. 火工品,2015(2):14-17.
ZHANG C, QIN N, LI H Y, et al. Study on the shock wave sensitivity of modified double base solid propellants [J]. Initiators & Pyrotechnics,2015(2):14-17.

[15] 徐森,刘大斌,彭金华,等. 药柱冲击波在有机玻璃中的衰减特性研究[J]. 高压物理学报,2010,24(6):431-437.
XU S, LIU D B, PENG J H, et al. Study on the shock wave attenuation of the booster charge in the PMMA gap [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2010,24(6):431-437.

[16] 黄寅生. 炸药理论[M]. 北京:北京理工大学出版社,2016.
HUANG Y S. Explosive theory [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press,2016.

[17] 刘玉存,王作山,柴涛,等. HMX 粒度及其级配对塑料粘结炸药冲击波感度和爆炸输出能量的影响[J]. 兵工学报,2000,21(4):357-360.
LIU Y C, WANG Z S, CHAI T, et al. Influence of HMX particle size and gradation on the shock sensitivity and output of a PBX explosive [J]. Acta Armamentarii, 2000,21(4):357-360.