

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.06.003

纳米 RDX 的热性能及感度研究^{*}

王龙祥^① 刘 杰^① 曾江保^① 李 青^① 刘巧娥^② 王 毅^① 姜 炜^① 李凤生^①^①南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心(江苏南京,210094)^②甘肃银光化学工业集团有限公司科研所(甘肃白银,730900)

[摘 要] 采用激光粒度仪跟踪粒度分布,用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察颗粒大小和形貌;通过热重(TG)和差示扫描量热法(DSC)分析了使用 HLGB-10 型粉碎机批量制备纳米黑索今(RDX)的热分解特性,并测定了 5 s 爆发点和感度。研究表明,制备的纳米 RDX 粒度分布窄;与原料 RDX 相比,活化能和 5 s 爆发点稍有降低,热安定性基本不变,静电感度与火焰感度与原料 RDX 相当;摩擦、撞击和冲击波感度分别比原料 RDX 降低了 37.5%、92.8% 和 51.0%。

[关键词] 纳米 RDX 批量制备 热性能 感度

[分类号] TJ55 TQ564.4⁺2

引言

以 RDX 为代表的硝胺类炸药具有爆速高、爆热大、爆轰稳定等优点,能够满足高能混合炸药和固体推进剂的潜在要求^[1-5]。然而,普通 RDX 感度高,受到外界刺激时易发生燃烧或爆炸,限制了其应用。研究表明,RDX 粒度对其机械感度有明显的影响,随着粒度的减小,其机械感度降低^[4-6],将 RDX 超细化甚至纳米化是提高其安全性的重要途径。在纳米 RDX 制备方面,国内外学者做了很多工作^[7-9]。赵雪等^[10]用环己酮作为重结晶的溶剂制备出球形的纳米 RDX;芮久后等^[11]通过控制搅拌强度等因素,利用 HNO₃ 重结晶制备了纳米 RDX;Qiu 等^[12]和陈厚和等^[13]将普通的 RDX 溶于特定的混合溶剂中,利用喷雾干燥法制备得到纳米 RDX;Qiu 等^[12]和 Spitzer 等^[14]运用超临界流体扩张技术制备了纳米 RDX,并对其性能进行了表征;何得昌等^[15]利用高速碰撞技术制备出了纳米级的 RDX,并研究了不同碰撞次数对粒径的大小。

然而,这些方法制备纳米 RDX 时产量小,产率较低,产品粒径分布较宽,对工艺参数的依赖性太高,实验重复性较差,生产成本低,并且对环境的污染较大。采用机械球磨法通过控制浆料浓度、转速、研磨介质填充量、研磨时间等因素,可以制备出颗粒大小均匀的纳米 RDX,且其产量大,产率高,能耗低,能够满足工业化生产的需求。本文研究了机械

粉碎法制备的纳米 RDX 的热性能和感度,为其实际应用奠定基础。

1 试验

1.1 仪器与设备

Tecnai G2 F30S-Twin 透射电子显微镜,荷兰 Philips 公司;Malven Zetasizer 3000 激光粒度分析仪和 Malven MasterSizer 激光粒度仪,英国 Malven 公司;S-4800 II 扫描电子显微镜,日本日立公司;STD Q600 同步热分析仪,美国 TA 公司;HLGB-10 型粉碎机,南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心设计。

1.2 材料及试剂

原料工业级 RDX,甘肃银光化学工业集团有限公司生产, $d_{50} = 20 \sim 30 \mu\text{m}$;去离子水;电导率 $\leq 2.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.3 纳米 RDX 的制备

将原料 RDX 用去离子水配制成质量分数为 15% 的悬浮液浆料,把该浆料加入 HLGB-10 型粉碎机内,控制内轴转速为 120 r/min,筒体转速为 70 r/min,研磨介质填充量为 70%,待粉碎 6 h 后将 RDX 浆料取出,使用冷冻干燥将样品干燥为分散性良好的粉末,其含水率低于 0.5%。对于干燥好的样品进行粒度检测、热性能分析和感度测试,其中测试前样品分别放到 55 °C 下干燥 4 h。试验过程中原料

* 收稿日期:2013-07-02

基金项目:国家自然科学基金(51206081)

作者简介:王龙祥(1990~),男,硕士研究生,主要从事含能材料超细化研究。E-mail:lxwang112@163.com

通信作者:姜炜(1973~),男,副研究员,主要从事纳米含能材料的研究。E-mail:climentjw@126.com

RDX 的每批处理量为 1000 g。

1.4 感度测试

根据国军标 GJB 772A—1997. 606. 1 方法对 RDX 样品进行 5 s 爆点测试;药量为 30 mg, 铝平底雷管壳。

根据国军标 GJB 772A—1997. 604. 1 导火索法对 RDX 样品进行火焰感度测试;标准导火索 7 cm, 药量为 20 mg。

根据国军标 GJB 2178—2005 静电安全性对 RDX 样品进行静电感度测试;电极间隙 0. 18 mm, 放电电压 20 kV, 储能电容 2000 pF, 激发能量 0. 4 J。

根据国军标 GJB 772A—1997. 602. 1 对 RDX 样品进行摩擦感度测试, 测试条件: 摆角 90°, 3. 92 MPa, 药量为 20 mg。试验分两组, 每组 25 发, 计算其爆炸百分数, 并以两组试验的平均爆炸百分数表征样品的摩擦感度, 用其相对百分比表征摩擦感度的变化, 即 $(P_2 - P_1) / P_1 \times 100\%$ 。

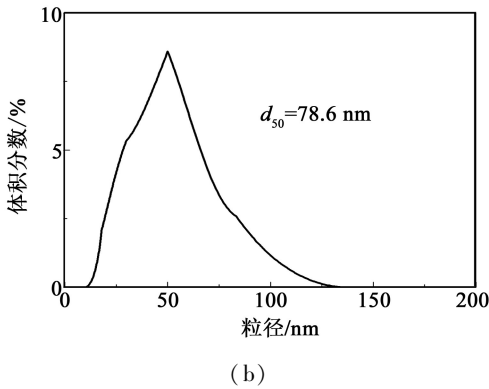
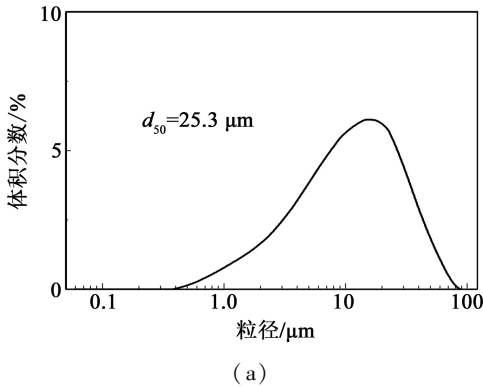
根据国军标 GJB 772A—1997. 601. 2 对原料 RDX 样品进行撞击感度测试, 测试条件: 落锤质量为 2. 5 kg, 药量为 35 mg。根据测试结果计算样品的特性落高 H_{50} : 高度值越大, 炸药的撞击作用越强, 即激发炸药样品发生爆炸的能量越高, 炸药的感度越低; 反之, 高度越小, 炸药感度越高。以特性落高法的相对变化百分比表征撞击感度的变化, 即 $(H'_{50} - H_{50}) / H_{50} \times 100\%$ 。

根据国军标 GJB 2178. 1A—2005 第 1 部分对 RDX 样品进行小隔板试验, 测试条件为: 丙酮精制的 RDX 所制成的药柱, 密度为 1. 48 g/cm³; 隔板为 PMMA 片; RDX 样品药柱密度为 1. 63 g/cm³。隔板厚度的相对变化百分比表征冲击波感度的变化, 即 $(\delta_1 - \delta_2) / \delta_1 \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 粒度分布图和电镜照片

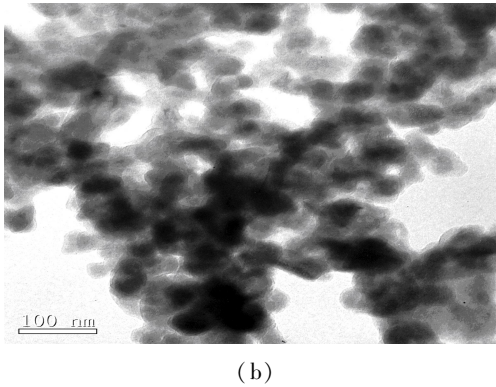
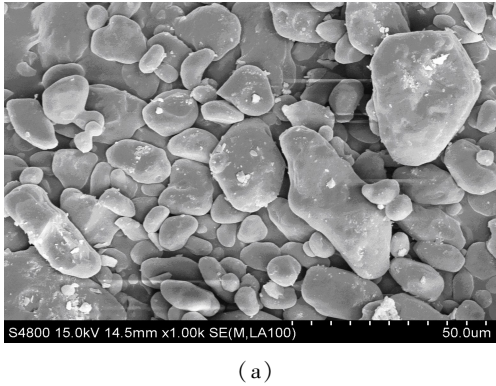
原料及纳米 RDX 的粒度分布和电镜照片如图 1、图 2 所示。



(a) 原料 RDX; (b) 纳米 RDX

图 1 原料 RDX 及纳米 RDX 粒度分布图

Fig. 1 Particle size distributions of raw RDX and nano-RDX



(a) 原料 RDX; (b) 纳米 RDX

图 2 原料 RDX 的 SEM 照片和纳米 RDX 的 TEM 照片

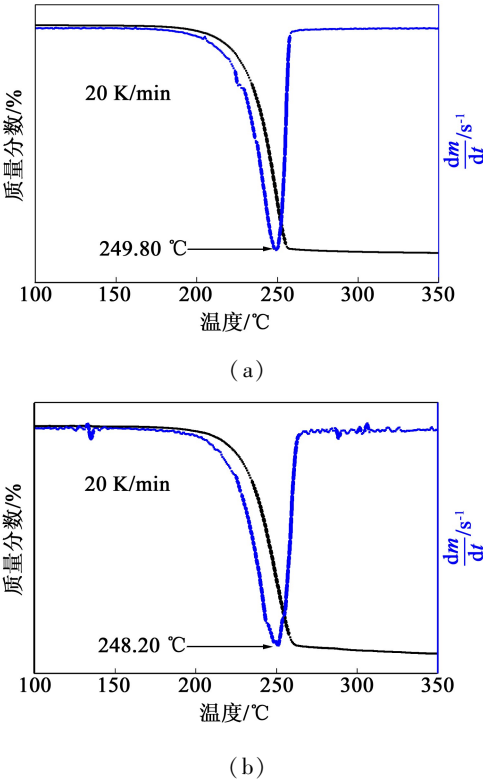
Fig. 2 SEM of raw RDX and TEM of nano-RDX

由图 1、图 2 可知, 原料 RDX 颗粒为不规则的多面体形, 表面凹凸不平, 且大小很不均匀, d_{50} 为 25.3 μm , 大部分颗粒在 15 μm 以上, 粒度分布范围很宽; 纳米 RDX 颗粒为球形或类球形, 大部分在 100 nm 以下, 大小均匀, 粒度分布范围较窄。

2.2 热性能分析

原料及纳米 RDX 的 TG-DTG 和 DSC 曲线如图 3、图 4 所示。

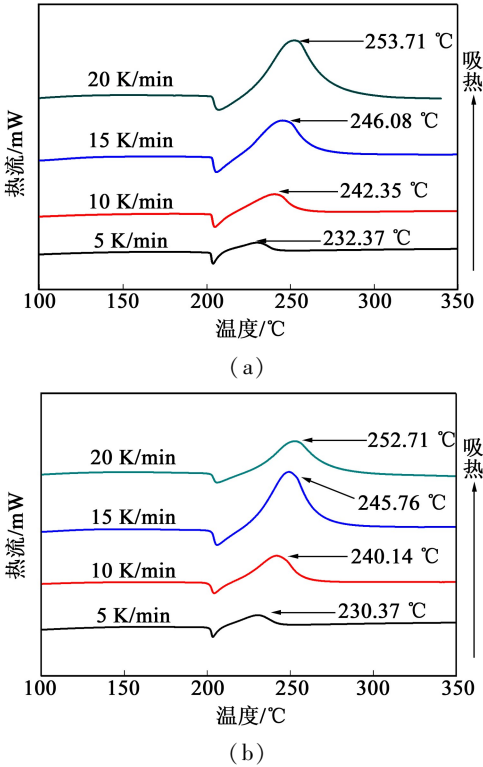
由图 3、图 4 可知, 与原料 RDX 相比, 在相同升温速率下, 纳米 RDX 的热分解峰温稍有提前, 并且



(a) 原料 RDX;(b) 纳米 RDX

图 3 原料 RDX 和纳米 RDX 的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of raw RDX and nano-RDX rate of raw and nano RDX



(a) 原料 RDX;(b) 纳米 RDX

图 4 原料 RDX 和纳米 RDX 在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of raw RDX and nano-RDX under different heating rates

当升温速率为 20 K/min 时,纳米 RDX 的最大质量损失温度比原料 RDX 提前了 1.6 K。这是因为原料 RDX 纳米化后,比表面积增大,在一定的加热速率下,一段时间内所吸收的外界能量增加,导致其最大质量损失温度、热分解峰温均有所降低。采用式(1)计算原料及纳米 RDX 的表观活化能^[16]:

$$\ln\left[\frac{T_p^s}{\Phi}\right] = A \frac{E_a}{RT_p} + C。$$

(1)

式中: E_a 为表观活化能, kJ/mol; T_p 为热分解峰温, K; Φ 为升温速率, K/min; C 为常数; R 为气体常数, 8.314 J/(K · mol); S 为常数。Kissinger 方法: A 为 1, S 为 2; Starink 方法: A 为 1.0518, S 为 0; Ozawa 方法: A 为 $1.0070 - 1.2 \times 10^{-8} E_a$, S 为 1.8。

计算结果如表 1 所示。

表 1 原料及纳米 RDX 的表观活化能

Tab. 1 Apparent activation energy of raw RDX and nano-RDX

样品	kJ · mol ⁻¹			
	Kissinger 方法	Starink 方法	Ozawa 方法	平均值
原料 RDX	139.590	140.869	139.471	139.977
纳米 RDX	130.770	132.455	130.705	131.310

由表 1 可知,分别用 Kissinger、Starink 和 Ozawa 方法计算得到的表观活化能基本一致,取三者的平均值表示原料及纳米 RDX 的表观活化能,分别为 139.977 kJ/mol 和 131.310 kJ/mol。与原料 RDX 相比,纳米 RDX 的 E_a 降低 8.667 kJ/mol,变化仅为 6.61%。

炸药的热安定性可以用自发火温度^[17] (T_b) 来表示:

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_p}}{2R}。$$

(2)

式中: E 为活化能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(K · mol), T_p 为热分解峰温, K。

表 2 为原料 RDX 和纳米 RDX 的自发火温度计算值。由表 2 可知,与原料 RDX 相比,纳米 RDX 的自发火温度仅降低了 0.99 K,说明 RDX 纳米化后热

表 2 原料及纳米 RDX 的自发火温度

Tab. 2 Self-ignition temperature of raw RDX and nano-RDX

样品	K	
	热分解峰温(T_p)	自发火温度(T_b)
原料 RDX	505.52	521.68
纳米 RDX	503.52	520.69

安定性基本不变。

爆发点是衡量炸药热稳定性的直观数据,其测试结果如表 3。

表 3 5 s 延滞期爆发点试验

Tab.3 Results of explosion temperature(T_c) in five seconds delay test

	K	
样品	原料 RDX	纳米 RDX
5s 爆发点	554.05	546.55

由表 3 可知,与原料 RDX 相比,纳米 RDX 的 5 s 爆发点降低了 7.5 K,仅变化 1.35%。与活化能和自发火温度计算结果基本一致,说明原料 RDX 纳米化后热稳定性基本不变。

与原料 RDX 相比,纳米 RDX 的比表面积大,传热速率快,因而导致活化能降低,自发火温度和 5 s 爆发点提前。然而,决定 RDX 热性能的因素是其基本属性。RDX 纳米化后,其本质属性未变,因此 E 、 T_p 和 T_c 变化较小。

2.3 感度测试

2.3.1 静电感度和火焰感度测试结果

表 4 为试样的静电和火焰感度测试数据。

表 4 原料及纳米 RDX 的静电感度和火焰感度

Tab.4 Static-electric sensitivity and flame sensitivity of raw RDX and nano-RDX

样品	静电感度/%	火焰感度 H_{50}
原料 RDX	0	零距离不发火
纳米 RDX	0	零距离不发火

由表 4 可知,在现有的极限条件下,纳米 RDX 和原料 RDX 的静电感度均为 0,且在零距离下均不发火。说明 RDX 纳米化后比表面积的显著增加不会影响其静电感度和火焰感度。

2.3.2 摩擦、撞击和冲击波感度测试结果

表 5 为试样的摩擦、撞击和冲击波感度测试数据。

表 5 原料及纳米 RDX 的摩擦、撞击和冲击波感度

Tab.5 Friction, impact and shock wave sensitivity of raw RDX and nano-RDX

样品	摩擦感度 /%	撞击感度 (H_{50})/cm	冲击波感度 (90% TMD)/mm
原料 RDX	80	51.4	12.60
纳米 RDX	50	99.1	6.17

由表 5 可知,与原料 RDX 相比,纳米 RDX 的摩

擦感度、撞击感度、冲击波感度分别降低了 37.5%、92.8% 和 51.0%。RDX 经过纳米化后,机械感度明显降低,安全性大大增加。

由于原料 RDX 内部存在缺陷,其塑性屈服强度比结构密实的纳米炸药小,更容易发生黏塑性变形并形成热点;另一方面,工业级炸药所形成的内部孔穴半径较大,而纳米炸药所形成的内部孔穴半径较小,形成热点的几率较低。因此,当受到冲击作用时,纳米 RDX 比原料 RDX 产生热点的几率低,表现为撞击和冲击波感度降低。

3 结论

1)用 HLGB-10 球磨制备的纳米 RDX 颗粒大部分在 100 nm 以下,呈球形或类球形。

2)与原料 RDX 相比,纳米 RDX 的活化能和 5 s 爆发点稍有提前,热安定性基本不变。

3)纳米 RDX 的静电感度和火焰感度与原料 RDX 相当。

4)纳米 RDX 的摩擦、撞击和冲击波感度分别比原料 RDX 降低了 37.5%、92.8% 和 51.0%。

参 考 文 献

[1] 焦清介,李江存,任慧,等. RDX 粒度对改性双基推进剂性能影响[J]. 含能材料,2007,15(3): 220-223.
Jiao qingjie, Li Jiangeun, Ren Hui, et al. Effect of RDX particle size on properties of CMDDB propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(3): 220-223.

[2] 宋本营,王保国,陈亚芳. 超细 RDX/Al 混合炸药的制备及性能[J]. 山西化工,2012,32(2): 14-15,43.
Song Benying, Wang Baoguo, Chen Yafang. Ultrafine RDX / Al preparation and properties of mixed explosives [J]. Shanxi Chemical Industry, 2012, 32(2): 14-15, 43.

[3] 陈沛,赵凤起,阴翠梅. RDX/AP/HTPB 推进剂热分解特性研究[J]. 固体火箭技术,2002,25(2): 52-55.
Chen Pei, Zhao Fengqi, Yin Cuimei. Study on the thermal decomposition behavior of RDX/AP/HTPB propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(2): 52-55.

[4] 王卫民,赵晓利,张小宁. 高速撞击流技术制备炸药超细微粉的工艺研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(1): 52-54.
Wang Weimin, Zhao Xiaoli, Zhang Xiaoning. Study of technology on the preparation of ultrafine particle of explosive using the technology of high-speed impinging streams[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2001, 24(1): 52-54.

[5] 王晶禹,张景林,王保国. HMX 炸药的重结晶超细化

- 技术研究[J]. 北京理工大学学报, 2000, 20(3): 385-388.
- Wang jingyu, Zhang Jinglin, Wang Baoguo. Recrystallizing-ultrafine technology of explosive HMX[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2000, 20(3): 385-388.
- [6] Fearheller W R, Donaldson T A, Thorpe R. Recrystallization of HNS for the preparation of detonator grades explosive material [R]. National Technical Information Service, 1998.
- [7] Stepanov V, Elkina I B, Matsunaga T, et al. Production of nanocrystalline RDX by rapid expansion of supercritical solutions[J]. Internatoinal Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2007, 6(1): 75-87.
- [8] 汪波, 刘玉存, 李敏. HMX 粒度对其撞击感度的影响研究[J]. 华北工学院学报, 2005, 26(1): 35-37.
- Wang Bo, Liu Yucun, Li Min. Study on the influence of particle size on the impact sensitivity of HMX[J]. Journal of North China Institute of Technology, 2005, 26(1): 35-37.
- [9] 吕春玲, 张景林. 粒度对 HMX 撞击感度的影响[J]. 爆炸与冲击, 2003, 23(5): 472-474.
- Lü Chunling, Zhang Jinglin. Influence of particle size on the impact sensitivity of HMX[J]. Explosion and Shock Waves, 2003, 23(5): 472-474.
- [10] 赵雪, 芮久后, 冯顺山. 重结晶法制备球形化 RDX [J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(1): 5-7.
- Zhao Xue, Rui Jiuhou, Feng shunshan. Recrystallization method for preparation of spherical RDX [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2011, 31(1): 5-7.
- [11] 芮久后, 王泽山, 刘玉海, 等. 超细黑索今制备新方法[J]. 南京理工大学学报, 1996, 20(5): 385-388.
- Rui Jiuhou, Wang Zeshan, Liu Yuhai, et al. A new method for preparation of ultrafine RDX crystals [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 1996, 20(5): 385-388.
- [12] Qiu Hongwei, Stepanov V, Anthony R D S, et al. RDX-based nanocomposite microparticles for significantly reduced shock sensitivity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 489-493.
- [13] 陈厚和, 孟庆刚, 曹虎, 等. 纳米 RDX 粉体的制备与撞击感度[J]. 爆炸与冲击, 2004, 24(4): 382-384.
- Chen Houhe, Meng Qinggang, Cao Hu, et al. Preparation and impact sensitivity of nanometer explosive powder of RDX [J]. Explosion and Shock Waves, 2004, 24(4): 382-384.
- [14] Spitzer D, Baras C, Schäfer M R. Continuous crystallization of submicrometer energetic compounds [J]. Propellant, Explosives, Pyrotechnics, 2011, 36(1): 65-74.
- [15] 何得昌, 周霖, 徐军培. 纳米级 RDX 颗粒的制备[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 142-143, 150.
- He Dechang, Zhou Lin, Xu Junpei. Preparation of nanometer RDX of particle [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(2): 142-143, 150.
- [16] Fan Runhua, Lü Hongliang, Sun Kangning, et al. Kinetics of thermite reaction in Al-Fe₂O₃ system [J]. Thermochimica Acta, 2005, 440(2): 129-131.
- [17] Ning Binke, Hu Rongzu, Zhang Hai, et al. Estimation of the critical rate of temperature rise for thermal explosion of autocatalytic decomposing reaction of nitrocellulose using non-isothermal DSC [J]. Thermochim Acta, 2003, 416(1): 47-50.

Study on Thermal Properties and Sensitivities of Nano-RDX

WANG Longxiang^①, LIU Jie^①, ZENG Jiangbao^①, LI Qing^①, LIU Qiao'e^②, WANG Yi^①, JIANG Wei^①, LI Fengsheng^①

① National Special Superfine Powder Engineering Research Center of China,
Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② Research Institute of Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd. (Gansu Baiyin, 730900)

[ABSTRACT] The particle size distribution of nano-RDX was traced by the laser particle size analyzer. At the same time, the particle size and the morphology of nano-RDX were characterized through the SEM and the TEM. The thermal decomposition of nano-RDX which was prepared in batches by the pulverized machine HLGB-10 was examined by the TG/DSC simultaneous thermal analyzer. Furthermore, the explosion temperature in five seconds and the sensitivities were measured. Results show that the nano-RDX gets a narrow particle size distribution. Compared with the coarse counterpart, the activation energy and the explosion temperature in five seconds decrease slightly, and the thermal stability remains unchanged. The electrostatic sensitivity and the flame sensitivity of nano-RDX are the same as that of the coarse counterpart. while friction, impact and shock wave sensitivity of nano-RDX respectively decrease by 37.5%, 92.8% and 51.0%.

[KEY WORDS] nano-RDX, batched preparation, thermal properties, sensitivities