

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.01.002

纳米 HMX 的制备及热性能分析和感度研究*

曾江保 刘 杰 王龙祥 刘巧娥 李 青 王 毅 姜 炜 李凤生

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)

[摘 要] 采用机械球磨法批量制备了纳米奥克托今(HMX),用激光粒度仪分析其粒度分布,并用扫描电子显微镜(SEM)观察其大小和形貌;使用热重分析仪(TG)和差示扫描量热仪(DSC)分析其热分解特性和热安定性;同时对纳米 HMX 的 5 s 爆发点和感度进行了测试。结果表明,制备的 HMX 颗粒大部分在 100 nm 以下;与原料 HMX 相比,纳米 HMX 的最大热失重温度降低了 3.66℃,表观活化能 E_a 降低了 11.19 kJ/mol,自发火温度降低了 2.11K;5 s 爆发点降低了 4.9℃,纳米 HMX 的静电感度和火焰感度与原料 HMX 相当,纳米 HMX 的摩擦感度、撞击感度和冲击波感度分别降低了 32.5%、20.2% 和 56.4%。

[关键词] 纳米 HMX;制备;机械球磨;热性能;感度

[分类号] TJ55;TQ564.4+2

引言

奥克托今(HMX)是一种能量高、综合性能好的单质炸药,能够满足高能混合炸药和高能固体推进剂的潜在要求。然而,普通工业级 HMX 的感度较高,在研制、生产、运输贮存以及使用等过程中容易受到火花、静电、机械作用而引发燃烧或爆炸,难以满足低易损弹药的要求。因此,降低 HMX 的感度,使其满足“高能低易损”弹药的要求,是国内外学者研究的重要课题。

研究发现,含能材料的粒度及其分布对机械感度有较大的影响,随着粒径减小,机械感度降低^[1-7]。刘玉存等^[2]对不同粒度微米 RDX 的摩擦感度进行了研究,发现 RDX 的摩擦感度随粒度的减小而降低;张小宁等^[7]研究发现,超细 HMX(1.52 μm)的撞击感度比军用标准样品(200~405 μm)下降了 28%;吕春玲^[8]等通过 12 型工具法研究了不同粒度 HMX 的撞击感度,发现随着粒径减小,撞击感度降低;陈厚和等^[9]用喷雾干燥法制备的亚微米和纳米级 RDX 的撞击感度较微米级的 RDX 有明显降低趋势;汪波等^[10]研究了 6 种粒度 HMX 的撞击感度,发现随着样品中细颗粒比例的增加,撞击感度呈线性降低。通过将 HMX 超细化甚至纳米化降低其机械感度,是满足“高能低易损”弹药要求的一个重要途径。

目前国内外已有较多制备纳米含能材料的研究

成果。其中,美国的 Mound 实验室利用溶剂/非溶剂法将 TATB 细化到纳米级^[11],但对 HMX 的细化并不理想;王敦举等^[12]采用 W/O 微乳液法制备出的 HMX 微球粒径为 100~200 nm;Zhang 等^[13]使用重沉淀法制备出 $d_{50}=68.9$ nm 的网状结构 HMX 颗粒。然而,这些方法制备纳米 HMX 往往产量小,产率低,工艺复杂,难以实现纳米 HMX 的工业化生产和应用。本文通过 HLGB-10 型粉碎机批量制备纳米 HMX,并对其热性能和感度进行了分析。

1 实验

1.1 原料及仪器

HMX(工业级),甘肃银光化学工业集团有限公司,平均粒径 130~150 μm;S-4800II 型扫描电子显微镜,TA Model Q600 型 TG/DSC 分析仪;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研制。

1.2 纳米 HMX 的制备

将 500 g 原料 HMX 用去离子水配制成质量分数 15% 的悬浮液浆料,将该浆料加入 HLGB-10 型纳米化粉碎机内粉碎,控制球磨机内轴转速为 120 r/min,筒体转速为 80 r/min。4 h 后将浆料取出,对其进行脱水处理,使其水质量分数至 30% 左右后进行冷冻干燥,获得分散性能良好的产品。

1.3 感度测试

根据国军标 GJB 772A 方法 606.1 对 HMX 样

* 收稿日期:2013-08-09

基金项目:国家自然科学基金(51206081);中央高校基本科研业务费专项(30920130112003)

作者简介:曾江保(1989~),男,硕士研究生,主要从事含能材料超细化研究。E-mail:zengjiangbao@126.com

通信作者:姜炜(1974~),男,副研究员,主要从事纳米含能材料的研究。E-mail:climentjw@126.com

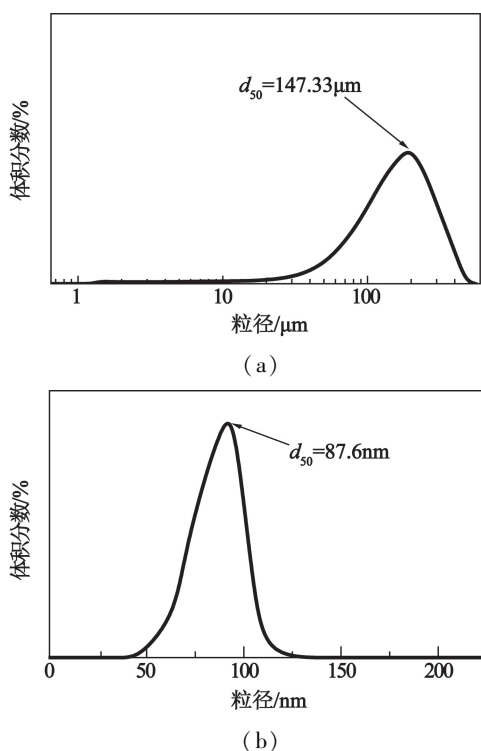
品进行 5 s 爆发点测试,药量 30 mg;根据国军标 GJB 2178.2007 静电安全性对 HMX 样品进行静电感度测试,药量 15 mg,电极间隙 0.18 mm,放电电压 20 kV,储能电容 2000 pF,激发能量 0.4 J;根据国军标 GJB 772A—97.604.1 导火索法对 HMX 样品进行火焰感度测试,标准导火索 7 cm,药量 20 mg;根据国军标 GJB 772A-97 方法 602.1 对 HMX 样品进行摩擦感度测试,测试条件为:摆角 90° , 3.92 MPa;根据国军标 GJB 772A—97 方法 601.2 对原料 HMX 样品进行撞击感度测试,测试条件为:落锤质量 2.5 kg;根据国军标 GJB 2178.1A—2005 第 1 部分对 HMX 样品进行小隔板试验,其中施主药柱为丙酮精制的 RDX 药柱,密度为 1.48 g/cm^3 ,隔板为 PMMA 片,HMX 样品药柱密度为 1.71 g/cm^3 。

2 结果与讨论

2.1 粒度分布图和 SEM 照片

原料 HMX 和纳米 HMX 的粒度分布图和 SEM 照片如图 1、图 2 所示。

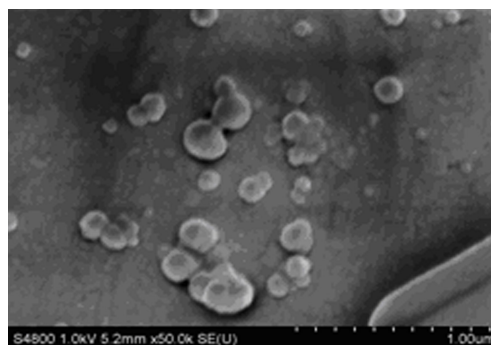
由图 1、图 2 可知,原料 HMX 颗粒呈不规则的多面体形,大小极不均匀,平均粒径为 $147.33 \mu\text{m}$,粒度分布范围很宽,从几微米到几百微米,且大部分在 $50 \mu\text{m}$ 以上;通过 HLGB-10 粉碎机制备的纳米 HMX 呈规则的类球形,平均粒径为 87.6 nm ,且基



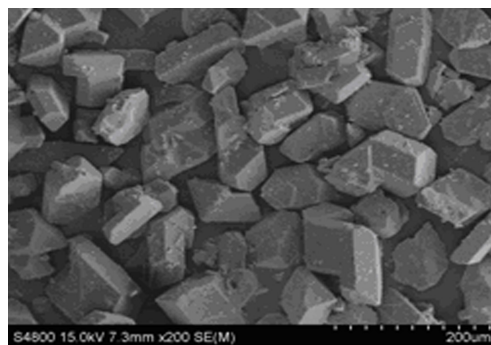
(a) 原料 HMX; (b) 纳米 HMX

图 1 原料 HMX 和纳米 HMX 的粒度分布图

Fig. 1 Particle size distribution curves of raw HMX and nano HMX



(a)



(b)

(a) 原料 HMX; (b) 纳米 HMX

图 2 原料 HMX 和纳米 HMX 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of raw HMX and nano HMX

本在 100 nm 以下,粒度分布范围较窄。

2.2 热性能分析

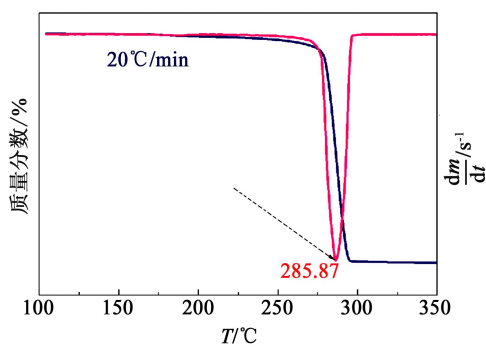
通过 TG、DTG 和 DSC 分析原料及纳米 HMX 的热分解特性,并计算它们的表观活化能^[14]和自发热温度,分析纳米化前后 HMX 热性能的变化。

由图 3、图 4 可知,与原料 HMX 相比,当升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 时,纳米 HMX 的最大热失重温度前移了 $3.66 \text{ }^\circ\text{C}$ 。随着升温速率的减小,热分解峰温逐渐下降,并且在相同的升温速率下,纳米 HMX 的热分解峰温比原料有所降低。这是因为原料 HMX 纳米化后,比表面积增大,在相同的加热速率下,单位时间内所接受的外界能量增加,导致其最大热失重温度、热分解峰温有所降低。采用式(1)计算原料及纳米 RDX 的表观活化能,其结果如表 1 所示。

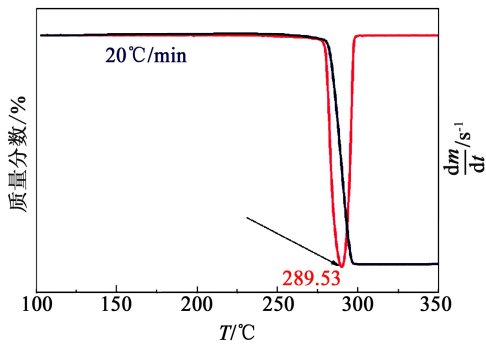
$$\ln \left[\frac{T_p^S}{\Phi} \right] = A \frac{E_a}{RT_p} + C. \quad (1)$$

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, $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; S 为常数; A 为与 S 相关的常数。当采用 Kissinger 方法时, $S = 2, A = 1$; 当采用 Ozawa 方法时, $S = 0, A = 1.0518$; 当采用 Starink 方法时, $S = 1.8, A = 1.0070 - 1.2 \times 10^{-8} E_a$ 。

由表 1 可知,分别用 Kissinger 方法、Starink 方



(a)

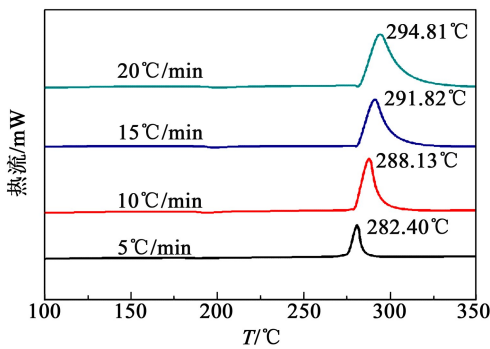


(b)

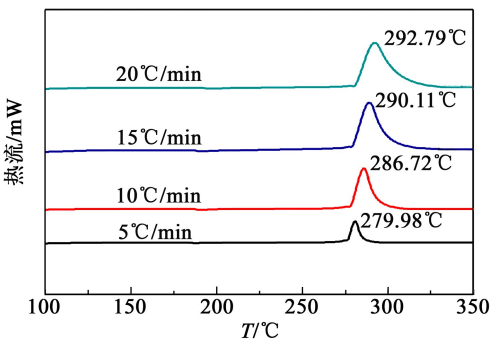
(a) 原料 HMX;(b) 纳米 HMX

图 3 原料 HMX 和纳米 HMX 的 TG、DTG 曲线

Fig.3 TG and DTG curves of raw HMX and nano HMX



(a)



(b)

(a) 原料 HMX;(b) 纳米 HMX

图 4 原料 HMX 和纳米 HMX 的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of raw HMX and nano HMX

表 1 原料及纳米 HMX 的表观活化能 E_a

Tab.1 Apparent activation energy (E_a) of raw HMX and nano HMX

样品	Kissinger 方法(E_{aK})	Starink 方法(E_{aS})	Ozawa 方法(E_{aO})	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
				$\frac{E_{aK} + E_{aS} + E_{aO}}{3}$
原料 HMX	284.67	283.68	280.21	282.85
纳米 HMX	274.18	272.42	268.39	271.66

法和 Ozawa 方法计算得到的表观活化能 E_{aK} 、 E_{aS} 和 E_{aO} 基本一致,取 3 者的平均值表示原料及纳米 HMX 的表观活化能,分别为 282.85 kJ/mol 和 271.66 kJ/mol。当原料 HMX 纳米化后,表观活化能下降了 11.19 kJ/mol,仅变化了 3.96%。

炸药的热安定性可以用自发火温度^[15] (T_b) 来表示:

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_p}}{2R} \quad (2)$$

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

根据计算所得的表观活化能数值,结合热分解峰温,采用式(2)计算 HMX 的自发火温度,结果如表 2 所示。

表 2 原料及纳米 HMX 的自发火温度

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

样 品	T_p	T_b
		K
原料 HMX	555.55	564.93
纳米 HMX	553.13	562.82

由表 2 可知,与原料 HMX 相比,纳米 HMX 的自发火温度降低 2.11K,仅变化了 0.3%,说明 HMX 纳米化后热安定性基本不变。

对原料及纳米 HMX 的 5 s 爆发点进行了测试,其结果如表 3 所示。

表 3 原料及纳米 HMX 的 5 s 爆发点

Tab.3 Explosion temperature(T_e) in five seconds delay test of raw HMX and nano HMX

样 品	$T_e/^\circ\text{C}$	剂量/mg
原料 HMX	318.5	30
纳米 HMX	313.6	30

由表 3 可知,与原料 HMX 相比,纳米 HMX 的 5 s 爆发点降低了 4.9℃,仅变化了 1.54%。这与表观

活化能和自发火温度的计算结果一致,只呈现较小的变化。说明原料 HMX 纳米化后,热力学稳定性基本不变。

2.3 感度分析

2.3.1 火焰感度和静电感度

原料 HMX 和纳米 HMX 的静电感度和火焰感度测试结果如表 4 所示。其中静电感度的测试条件为:间隙 0.18 mm,电压 20 kV,电容 2000 pF,激发能量 0.4 J;火焰感度的测试条件为:标准导火索 7 cm,质量 20 mg。

表 4 原料 HMX 和纳米 HMX 的
静电感度和火焰感度测试结果

Tab.4 Electrostatic sensitivity and sensitivity
to flame of raw HMX and nano HMX

样品	静电感度 (爆炸概率%)	火焰感度 (50% 发火距离)
原料 HMX	0	零距离不发火
纳米 HMX	0	零距离不发火

由表 4 可知,在现有测试标准的极限条件下,原料及纳米 HMX 均能通过静电安全性试验,并且在零距离时均不发火。说明 HMX 纳米化后,对静电、火花等刺激的敏感性不会因其比表面积增大而提高。

2.3.2 摩擦、撞击和冲击波感度

原料 HMX 及纳米 HMX 的摩擦、撞击和冲击波感度测试结果如表 5 所示。

表 5 原料 HMX 及纳米 HMX 的摩擦、
撞击和冲击波感度测试结果

Tab.5 Friction, impact and shock sensitivities
of raw HMX and nano HMX

样品	$\overline{P}/\%$ 3.92 MPa, 90°	$\overline{H}_{50}/\text{cm}$ 2.5 kg 落锤	δ/mm
原料 HMX	86	44.1	13.96
纳米 HMX	58	53	6.08

由表 5 可知,与原料 HMX 相比,当测试条件为 3.92 MPa、90°时,纳米 HMX 的爆炸百分数即摩擦感度降低了 32.5%;在 2.5 kg 落锤试验条件下,纳米 HMX 的特性落高提高了 8.9 cm,即撞击感度降低了 20.2%;当受到冲击波作用时,纳米 HMX 的 50% 爆轰隔板厚度值减小了 7.88 mm,即冲击波感度降低了 56.4%。说明 HMX 纳米化后,机械感度大幅度降低,安全性大大提高。

3 结论

1)制备的 HMX 颗粒基本在 100 nm 以下,呈类球形。

2)与原料 HMX 相比较,纳米 HMX 的最大热失重温度提前了 3.66 ℃,表观活化能降低了 11.19 kJ/mol,自发火温度降低了 2.11K,5 s 爆发点降低了 4.9℃,热力学稳定性基本相当。

3)纳米 HMX 的火焰感度、静电感度与原料 HMX 一致。

4)与原料 HMX 相比,纳米 HMX 的摩擦、撞击和冲击波感度分别降低了 32.5%、20.2%、56.4%。

致谢:

感谢刘杰博士、王毅博士及李凤生老师在论文撰写中给予的帮助。

参 考 文 献

[1] 宋小兰,李凤生,张景林,等. 粒度和形貌及粒度分布对 RDX 安全和热分解性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(2): 168-172.
Song Xiaolan, Li Fengsheng, Zhang Jinglin, et al. Influence of particle size, morphology and size distribution on the safety and thermal decomposition properties of RDX[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(2): 168-172.

[2] 刘玉存,王建华,安崇伟,等. RDX 粒度对机械感度的影响[J]. 火炸药学报,2004, 27(2): 7-9.
Liu Yucun, Wang Jianhua, An Chongwei, et al. Effect of particle size of RDX on mechanical sensitivity[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(2): 7-9.

[3] Song Xiaolan, Wang Yi, An Chongwei, et al. Dependence of particle morphology and size on the mechanical sensitivity and thermal stability of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1,3,5,7- tetrazocine [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159(2-3): 222-229.

[4] 杨斌林,陈荣义,曹晓宏. RDX 炸药粒度对其爆轰性能的影响[J]. 火工品, 2004(3): 50-52,56.
Yang Binlin, Chen Rongyi, Cao Xiaohong. Influence of particle size of RDX on the detonation properties [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2004(3): 50-52,56.

[5] 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 nanometer explosive powder of RDX[J]. Explosion and Shock Waves, 2004, 24(4): 382-384.

[6] Sovizi M R, Hajimirsadeghi S S, Naderizadeh B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2-3): 1134-1139.

[7] 张小宁,徐更光,徐军培,等. 超细 HMX 和 RDX 撞击感度的研究[J]. 火炸药学报, 1999, 22(1): 33-36.

- Zhang Xiaoning, Xu Gengguang, Xu Junpei, et al. A study about impact sensitivity of ultrafine HMX and RDX [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1999, 22(1): 33-36.
- [8] 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.
- [9] 陈厚和, 马慧华, 裴艳敏, 等. 纳米黑索今的制备及其机械感度 [J]. 弹道学报, 2003, 15(3): 11-13, 18.
Chen Houhe, Ma Huihua, Pei Yanmin, et al. The preparing technology and mechanical sensitivity of nanometer RDX [J]. Journal of Ballistics, 2003, 15(3): 11-13, 18.
- [10] 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.
- [11] Thorpe R, Faeirheller W R. Development of processes for reliable detonator grade very fine secondary explosive powders [R]. NTIS Technical Reports Newspaper, 1988.
- [12] 王敦举, 张景林, 王金英. W/O 微乳液法制备纳米 HMX 微球 [J]. 火工品, 2009(3): 23-26.
Wang Dunju, Zhang Jinglin, Wang Jinying. Preparation of HMX nanosphere by W/O microemulsion [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2009(3): 23-26.
- [13] Zhang Yongxu, Liu Dabin, Lü Chunxu. Preparation and characterization of reticular nano-HMX [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005, 30(6): 438-441.
- [14] Fan Runhua, Lü Hongliang, Sun Kangning, et al. Kinetics of thermite reaction in Al-Fe₂O₃ system [J]. Thermochimica Acta, 2005, 440(2): 129-131.
- [15] Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics in solids [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1997(48): 125-149.

Preparation, Thermal Performance Analysis and Sensitivities Study of Nano HMX

ZENG Jiangbao, LIU Jie, WANG Longxiang, LIU Qiao'e, LI Qing, WANG Yi, JIANG Wei, LI Fengsheng
National Special Superfine Powder Engineering Research Centre, Nanjing University of Science and Technology
(Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Nano HMX was prepared by the ball milling method. The particle size distribution was analyzed by a laser particle size analyzer. At the same time, the particle size and the morphology of nano HMX were characterized through SEM. The thermal decomposition features and thermal stability of nano HMX were examined by a TG/DSC. Furthermore, the explosion temperature in five seconds and the sensitivities of nano HMX were also tested. It was found that most of the particles were below 100 nm. The maximum weight loss temperature, the apparent activation energy E_a , the self-ignition temperature and the explosion temperature in five seconds were lower than those of raw HMX by 3.66°C, 11.19 kJ/mol, 2.11K and 4.9°C respectively. The electrostatic sensitivity and the sensitivity to flame of nano HMX were the same as raw HMX. The friction, impact and shock sensitivities of nano HMX were decreased by 32.5%, 20.2% and 56.4%, respectively.

[KEY WORDS] Nano HMX; Preparation; mechanical milling; Thermal performance; Sensitivities

民爆专利信息

专利名称: 炸药装药自动配重计量器

专利申请号: CN200620172926. X 公开号: CN200993559

申请日: 2006. 12. 22 公开日: 2007. 12. 19

申请人: 游建华

本实用新型公开了炸药装药自动配重计量器, 它包括气缸、托料杆、活动板、重锤、顶板、中板、滑轮和导向套, 在顶板中间设置有气缸, 在顶板、中板和活动板之间设置有与纸筒炸药生产线模盒板上纸筒数量相同、位置相对应的托料杆, 在中板与活动板之间设置有数量与托料杆相同的导向套, 在导向套相对的顶板上均设置有滑轮, 钢绳绕过滑轮, 其一端与位于导向套内可作上下运动的重锤相连, 由于用装药质量相配的重锤来控制装药的质量和紧密度, 因此, 该炸药装药

自动配重计器适用于纸筒炸药机械化生产线使用, 装药生产效率高, 劳动强度小, 且装药紧密度均匀和计量准确。

专利名称: 一种乳化炸药基质防溅装置

专利申请号: CN200620147281. 4 公开号: CN200985315

申请日: 2006. 12. 28 公开日: 2007. 12. 05

申请人: 长沙矿冶研究院

本实用新型乳化炸药基质防溅装置, 由手柄、支架、双锁紧螺母和导向弯头组成, 支架焊接在导向弯头外壁上, 手柄的直通螺杆端通过双锁紧螺母将导流装置固定在基质出口的管道上。装置有结构简单、操作方便, 防止流质飞溅, 能调整基质出口角度的特点, 使用效果良好。用于乳化炸药生产线、固定地面站、移动地面站生产线中乳化器出口的乳胶基质导流。

(王元荪)