

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.05.005

TNT 对 RDX 热分解行为影响的研究*

丁玉奎^① 吴翼^① 王海丹^① 刘国庆^① 姬文苏^②

①军械工程学院(河北石家庄,050003)

②武汉军械士官学校(湖北武汉,430075)

[摘 要] 针对部分黑梯炸药的 DSC 曲线无 RDX 熔化峰的情况,通过分析不同升温速率下单质 RDX 的 DSC 曲线,确定有利于黑梯炸药 DSC 曲线出现 RDX 熔化峰的测试条件。并将 TNT 和 RDX 以质量比为 3 : 7 和 4 : 6 的比例溶解在丙酮中,重结晶制成黑梯炸药,用 DSC 对其进行热分析,通过改变 DSC 测试条件出现了 RDX 的熔化峰。分析认为,部分 RDX 在熔融 TNT 中溶解后,液相 RDX 以自催化的方式分解,分解峰左移,峰温降低,对熔化峰进行了掩盖。对样品的热分解动力学和热力学参数进行计算和对比之后发现,黑梯炸药的活化能比 RDX 增加了 6.02%,热爆炸临界温度提高了 2.08 ℃,热力学参数发生了变化,说明 TNT 和 RDX 通过氢键相互作用,提高了 RDX 的热稳定性,RDX 的使用安全性有一定改善。

[关键词] 黑梯炸药;热分解;差示扫描量热法;熔化峰

[分类号] TQ564;TD235.2⁺¹

引言

黑梯炸药是一种重要的以 TNT 和 RDX 为主要成分的熔铸装药,具有能量高、成型性好等优点,广泛用于装填各种炮弹^[1]。

在对黑梯炸药进行 DSC 测试时发现,当黑梯炸药中 TNT 含量较高时,其 DSC 曲线上只有 TNT 的熔化峰和 RDX 的分解峰,没有 RDX 的熔化峰。梁彦会等^[2]认为,这可能是部分 RDX 在熔融 TNT 中能溶解,RDX 的溶解量随着温度的升高而增大,溶解的 RDX 直接分解,因此在 RDX 分解前不出现熔化峰。按照文中给出的比例^[2],100 g TNT 在 RDX 熔点附近对 RDX 的溶解度高达 150 g。而从欧育湘^[3]提供的部分溶解度数据来看,在 RDX 熔点附近,TNT 对 RDX 的溶解度可能达不到这么高。在此基础上假设 RDX 熔化峰和分解峰产生了叠加,分解峰对熔化峰进行了掩盖,从而不出现熔化峰。在摸底试验的基础上设计试验使两峰分离,并对设想进行了验证。

本试验还利用 DSC 法研究了不同升温速率下单质 RDX 和黑梯炸药的热分解行为,并就 TNT 对 RDX 的热分解影响进行了讨论。

1 试验

1.1 仪器与样品

METTLER DSC 8000 型差示扫描量热仪,瑞士

梅特勒多利公司;电子天平,分度值 0.01 mg;水浴烘箱;烧杯及玻璃棒等。

丙酮,分析纯,天津市恒兴化学试剂有限公司;TNT,分析纯;RDX,分析纯。

以质量比为 3 : 7 和 4 : 6 的比例取一定量 TNT 和 RDX 炸药,在丙酮中完全溶解后,采用蒸发搅拌重结晶的方法制得混合均匀的黑梯炸药。用玻璃棒将炸药碾碎,放入水浴烘箱中,并将温度设置为 60 ℃^[4],干燥约 1 h 待用。

1.2 测试条件

流动气体: N₂, 流速为 20 mL/min, 升温速率 β 分别为 5、10、15 和 20 K/min, 样品量为 0.8 mg, 铝制坩埚, DSC 起始温度为 50 ℃, 终止温度为 300 ℃。每种样品在各升温速率下测试 2 次。

2 结果与讨论

2.1 单质 RDX 的 DSC 曲线

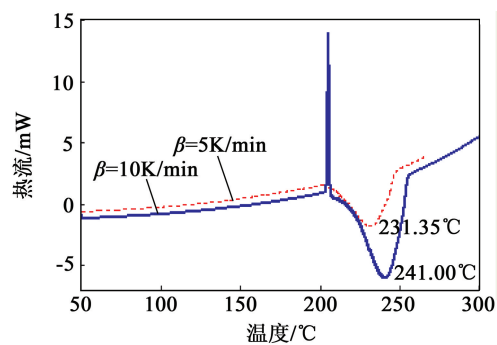
采用差示扫描量热仪在不同升温速率下对单质 RDX 炸药进行测试, DSC 曲线如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 单质 RDX 的 DSC 曲线主要有 2 个峰, 即熔化峰和分解峰。RDX 在熔化以后迅速分解, 可能与 RDX 的增进熔融有关, 即在接近熔点的温度时, RDX 热分解产生的凝聚相产物与原炸

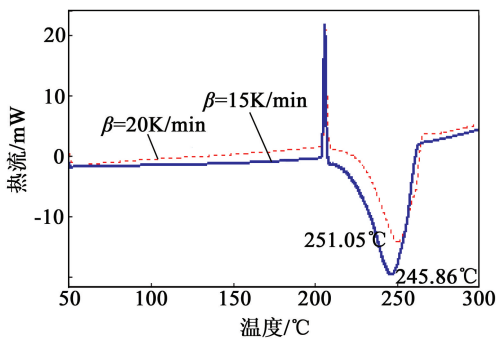
* 收稿日期: 2014-03-11

基金项目: 跨学科重大科技攻关项目 [2012]80

作者简介: 丁玉奎(1965~), 博士, 副教授, 主要从事弹药销毁及其再利用研究。E-mail: xy-dyuk@163.com



(a)β 为 5、10 K/min 时



(b)β 为 15、20 K/min 时

图 1 单质 RDX 炸药的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of single compound explosive RDX

药作用形成了类似低共熔点的物质,使得混合物质的熔点变低,降低了炸药熔点,从而使 RDX 热分解速度增加了几十倍^[5]。随着升温速率的升高,熔化峰和分解峰的峰幅变窄,峰温均呈上升的趋势。因为升温速率升高,反应来不及进行,就进入更高的温度,使反应滞后,结果是峰温升高,峰幅变窄,呈尖高状^[6]。通过 Pyris Manager 软件对 DSC 曲线进行数据分析,得到不同升温速率下的熔化峰温和分解峰温。如表 1 所示。

表 1 不同升温速率下 RDX 的熔化峰温和分解峰温

Tab.1 Melting temperature and decomposition temperature of RDX at different heating rates

升温速率/(K·min ⁻¹)	熔化峰温/℃	分解峰温/℃
5	204.69	231.35
10	205.30	241.00
15	206.06	245.86
20	206.23	251.05

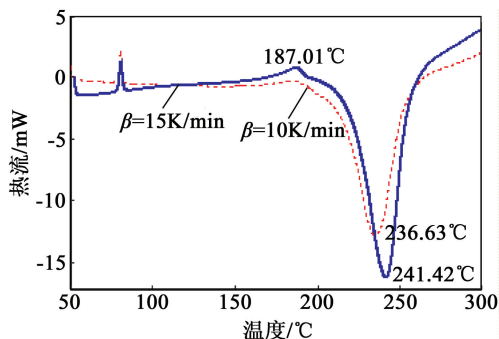
从表 1 可以看出,随着升温速率的升高,单质 RDX 熔化峰温变化不明显,分解峰温变化较大。这表明,对于 RDX 熔化峰和分解峰发生重叠的情况,较高的升温速率可以使分解峰幅变窄,同时向右移动,熔化峰基本不动,从而有利于将两峰分开。同时,考虑到试验样品为爆炸性物质,若样品量过大则

发生爆炸后对仪器会造成损坏,样品量过小则其代表性受到限制,不能体现出样品特有的性质,而采用少量样品也常常有利于分离^[7],因此经过摸底试验确定黑梯炸药试验用量为 0.8 mg。

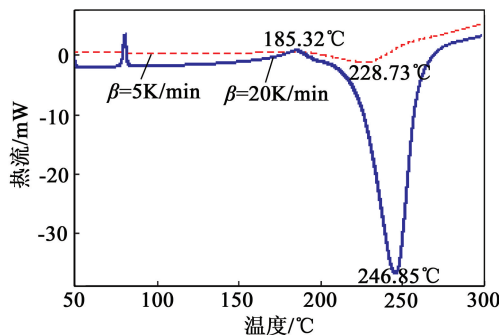
2.2 黑梯炸药的 DSC 曲线

为研究 TNT 对 RDX 热分解性能的影响,在不同升温速率下,对制得的黑梯炸药进行 2 次差示扫描量热分析,得到的曲线比较稳定,DSC 曲线如图 2、图 3 所示。

在各升温速率下,黑梯炸药中 RDX 的分解峰温比单质 RDX 均有所下降。升温速率为 5、10、15 和 20 K/min 时,TNT 和 RDX 质量比为 3 : 7 的黑梯炸药分解峰温依次下降 2.62、4.37、4.44 和 4.20℃, TNT 和 RDX 质量比为 4 : 6 的黑梯炸药分解峰温依次下降 6.55、5.11、4.96 和 2.74℃。随着 TNT 含量的增加,RDX 的分解峰温有所下降。RDX 在熔融 TNT 中有一定的溶解度^[3],而液相 RDX 在 200 ~ 300℃ 时的热分解有明显的自催化趋势,且在温度较低时更加明显。液相 RDX 分子的处境与固相 RDX 不同。液相 RDX 分解的第一步可能是氮杂环的破裂,第二步为自由基分解生成 NO₂^[5]。对于 TNT、RDX 质量比为 3 : 7 的黑梯炸药,当升温速率



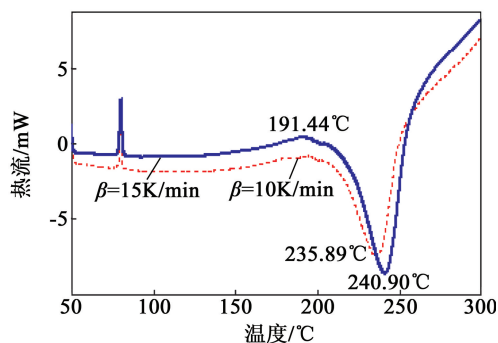
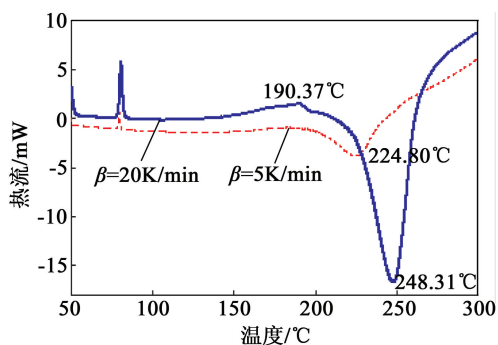
(a)β 为 10、15 K/min 时



(b)β 为 5、20 K/min 时

图 2 TNT 和 RDX 质量比为 3 : 7 时黑梯炸药的 DSC 曲线

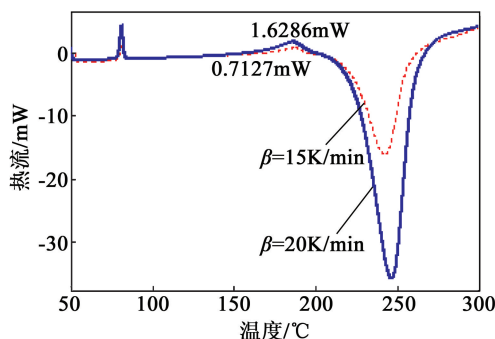
Fig. 2 DSC curves of TNT-RDX explosive when the mass ratio of TNT to RDX is 3 : 7

(a) β 为 10、15 K/min 时(b) β 为 5、20 K/min 时图 3 TNT 和 RDX 质量比为 4 : 6 时
黑梯炸药的 DSC 曲线Fig. 3 DSC curves of TNT-RDX explosive when
the mass ratio of TNT to RDX is 4 : 6

为 20 K/min 时,在 166 °C 附近黑梯炸药的 DSC 曲线开始偏离基线,呈现出吸热的趋势,可能是 RDX 在 TNT 中溶解吸热,溶解度随着温度的升高而增大,吸热增多,偏离基线越严重。RDX 在 185 °C 左右开始大量熔化,熔化峰温比单质 RDX 明显降低。在对单质 RDX 和黑梯炸药的标准 DSC 曲线对比后发现,RDX 和 TNT 混合之后,熔化峰温也有较大降低^[8]。分析认为,TNT 能促进 RDX 的熔化。

对 TNT、RDX 质量比为 3 : 7 的黑梯炸药在不同升温速率下的 DSC 曲线进行对比,可以发现,黑梯炸药在升温速率分别为 5 和 10 K/min 的条件下,在剧烈的分解峰前不出现 RDX 的熔化峰。黑梯炸药在升温速率为 15 K/min 时出现较明显的 RDX 熔化峰,随着升温速率提高,20 K/min 时 RDX 的熔化峰高比 15 K/min 时的熔化峰高升高了 0.9159 mW,如图 4 所示。

对 TNT、RDX 质量比为 4 : 6 的黑梯炸药的 DSC 曲线进行观察后发现,随着 TNT 含量的升高,升温速率为 5 和 10 K/min 时,不出现 RDX 的熔化峰,升温速率为 15 和 20 K/min 时出现的 RDX 的熔化峰,已经不太明显。姬文苏等^[9]在对组分质量比为 $m(\text{TNT}) : m(\text{RDX}) : m(\text{Al}) = 35 : 45 : 19$ 的梯

图 4 TNT 与 RDX 质量比 3 : 7 的黑梯炸药在
15 和 20 K/min 升温速率下峰高对比Fig. 4 Comparison of peak heights for TNT-RDX explosive at
a mass ratio of 3 : 7 and heating rates of 15 and 20 K/min

黑铝混合炸药进行 DSC 测试时也出现了类似的现象,在升温速率为 5 和 10 K/min 时不出现 RDX 的熔化峰。当升温速率升高为 20 K/min 时,出现了不明显的 RDX 熔化峰。混合炸药中铝粉的熔点在 600 °C 以上,在 DSC 测试中可认为是惰性的,不对 TNT 和 RDX 造成影响。

分析认为,在 TNT 中溶解的部分 RDX 为液相,而液相 RDX 以自催化方式分解,分解温度降低。当黑梯炸药中 TNT 含量较高时,RDX 分解峰温降低,容易与 RDX 熔化峰发生重叠。在低升温速率下,黑梯炸药中 RDX 分解峰幅较宽,峰温较低,与熔化峰发生了重叠,因此在 DSC 曲线上不出现 RDX 的熔化峰。通过提高升温速率可以使 RDX 分解峰变窄右移,而熔化峰基本不变,从而有效地对重叠的熔化峰和分解峰进行了分离。

2.3 TNT 对 RDX 热分解动力学影响

为了研究 TNT 对 RDX 热分解的影响,使用 Kissinger 法计算单质 RDX 和 TNT、RDX 质量比为 3 : 7 的黑梯炸药的热分解动力学参数,并进行分析。高大元等^[10]指出,Kissinger 法计算 RDX 的动力学参数,具有方便可靠等优点。Kissinger 计算动力学参数的根据是,当升温速率不一样时,最大热分解反应处的转化率 α 基本是一样的,选择特征温度 T_m 来分析反应速度的变化。根据不同升温速率下的放热峰峰温 T_m ,由式(1)^[10]计算活化能,即:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (1)$$

式中: β 是升温速率, K/min; T_m 是放热峰温, K; E 是表观活化能, kJ/mol; R 是气体常数, 8.314 J/(mol · K)。

指前因子的计算采用式(2)^[9],即 Rogers 公式:

$$A = \frac{E\beta}{RT_m^2} \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right) \quad (2)$$

式中: A 是指前因子, s^{-1} 。

把计算出来的热分解表观活化能和式(3)^[11-12]求出的代入 Zhang-Hu-Xie-Li 热爆炸临界温度计算式(4)^[11-12],得到单质 RDX 和黑梯炸药的热爆炸临界温度,结果见表 2。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3; \quad (3)$$

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4RET_{p0}}}{2R} \quad (4)$$

式中: T_{pi} 为峰温, $^{\circ}C$; T_{p0} 为升温速率趋近于 0 时的峰温, $^{\circ}C$; b 、 c 、 d 为常数; T_b 为热爆炸临界温度, $^{\circ}C$ 。

表 2 单质 RDX 与黑梯炸药热分解动力学参数
Tab.2 Kinetic parameters of thermal decomposition of RDX and TNT-RDX explosives

样品	$E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$A/$ s^{-1}	$T_{p0}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_b/$ $^{\circ}\text{C}$
RDX	146.4	1.56×10^{15}	211.79	214.40
黑梯炸药	155.2	1.63×10^{16}	213.97	216.48

从表 2 可以看出,在和 TNT 混合之后,RDX 的热分解表观活化能增加了 6.02%,指前因子扩大了约 10 倍, T_{p0} 和 T_b 则分别上升了 2.18 $^{\circ}C$ 和 2.08 $^{\circ}C$,黑梯炸药的热安定性优于单质 RDX。郭红千等^[13]也指出,黑梯炸药的感度只是略高于 TNT,而低于 RDX。芳香族硝基化合物的热安定性优于硝胺及硝酸酯,在黑梯炸药中,混合体系中存在电荷的转移,由 TNT 转向 RDX,体系间存在稳定的氢键^[14],TNT 和 RDX 之间通过氢键产生了相互作用,从而改进了 RDX 的热分解性能,改善了 RDX 使用安全性。

2.4 TNT 对 RDX 热分解热力学参数的影响

利用式(5)~式(7)^[11]可以计算出和 TNT 混合前后 RDX 的 3 个热分解热力学参数,活化熵 ΔS^{\neq} 、活化焓 ΔH^{\neq} 以及活化自由能 ΔG^{\neq} ,结果见表 3。

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} \quad (5)$$

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \quad (7)$$

式中: A 为指前因子, s^{-1} ; $T = T_{p0}$; k_B 为波尔兹曼常数, $1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; h 为普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; R 为阿伏伽德罗常数。

从表 3 可以看出,与单质 RDX 相比,黑梯炸药的活化熵和活化焓都明显地升高,而活化自由能基

表 3 RDX 和黑梯炸药的热分解热力学参数
Tab.3 Thermodynamic parameters of RDX and TNT-RDX explosives

样品	活化熵 $\Delta S^{\neq}/$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	活化焓 $\Delta H^{\neq}/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	活化自由能 $\Delta G^{\neq}/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
RDX	42.4	146.62	126.06
黑梯炸药	65.8	157.33	125.29

本保持不变。

3 结论

1) 当黑梯炸药中 TNT 含量增加时,RDX 分解峰温降低。部分黑梯炸药的 DSC 曲线不出现 RDX 熔化峰的主要原因是部分 RDX 在熔融的 TNT 中溶解,液相 RDX 自催化分解,分解温度降低,掩盖了 RDX 的熔化峰。提高升温速率可以使 RDX 分解峰变窄右移,从而使两峰有效分离。

2) TNT 和 RDX 通过氢键相互作用,使黑梯炸药的热分解活化能和热爆炸临界温度比单质 RDX 均有提高,RDX 热稳定性增强,使用安全性得到改善。

3) 黑梯炸药的热分解热力学参数活化熵、活化焓比单质 RDX 均有明显提高,活化自由能基本不变。

参 考 文 献

[1] 黄亨建,董海山,张明. B 炸药的改性研究及其进展[J]. 含能材料,2001,9(4):183-186.
Huang Hengjian, Dong Haishan, Zhang Ming. Problems and developments in composition B modification research[J]. Energetic Materials,2001,9(4):183-186.

[2] 梁彦会,张建国,冯晓军,等. 不同热分析方法研究 B 炸药的热分解[J]. 火炸药学报,2012,35(1):9-14.
Liang Yanhui, Zhang Jianguo, Feng Xiaojun, et al. Studies on thermal decomposition of composition B using different thermal analysis methods[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012,35(1):9-14.

[3] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2006.

[4] 徐皖育,何卫东,张颖. 含 RDX 高能太根发射药的热分解性能[J]. 火炸药学报,2006,29(2):63-65.
Xu Wanyu, He Weidong, Zhang Ying. Thermal decomposition performance of high-energy TEGDN propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2006,29(2):63-65.

[5] 肖忠良,胡双启,吴晓青,等. 火炸药的安全与环保技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2006.

[6] 刘振海,徐国华,张洪林. 热分析仪器[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

[7] 陆立明. 热分析应用基础[M]. 上海:东华大学出版社,2011.

- Lu Liming. Thermal analysis in practice[M]. Shanghai: Donghua University Press Co. Ltd, 2011.
- [8] 董海山, 胡荣祖, 姚朴, 等. 含能材料热谱集[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [9] 姬文苏. 梯黑铝混合装药分离回收技术研究[D]. 石家庄: 军械工程学院, 2011.
- Ji Wensu. Study on the separation and retrieving technology for the high explosive of TNT, RDX and Al[D]. Shijiazhuang: Ordnance Engineering College, 2011.
- [10] 高大元, 董海山, 李波涛, 等. 炸药热分解动力学研究及其应用[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 307-310.
- Gao Dayuan, Dong Haishan, Li Botao, et al. Research and application of thermal decomposition kinetics for explosives[J]. Energetic Materials, 2004, 12(suppl.): 307-310.
- [11] 梁磊, 王晶禹, 董军, 等. 纳米铝粉对硝胺炸药热分解催化性能的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 75-78.
- Liang Lei, Wang Jingyu, Dong Jun, et al. Effects of nano-Al powder on the thermal decomposition catalytic performance of nitroamine explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(6): 75-78.
- [12] 汤崧, 杨利, 乔小晶, 等. HMX 热分解动力学与热安全性研究[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 396-400.
- Tang Zhan, Yang Li, Qiao Xiaojing, et al. On thermal decomposition kinetics and thermal safety of HMX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(4): 396-400.
- [13] 郭红千, 孙艳馥. B 炸药使用安全性研究[J]. 科教前沿, 2010, (15): 449-450.
- Guo Hongqian, Sun Yanfu. Research on the security use of composition B[J]. Science & Technology Information, 2010, (15): 449-450.
- [14] 牛晓庆, 张建国, 冯晓军, 等. B 炸药主要组分 TNT 和 RDX 分子间相互作用的理论研究[J]. 化学学报, 2011, 69(14): 1627-1638.
- Niu Xiaoqing, Zhang Jianguo, Feng Xiaojun, et al. Theoretical investigation on intermolecular interactions between the ingredients TNT and RDX of composition B[J]. ACTA Chimica Sinica, 2011, 69(14): 1627-1638.

Effects of TNT on the Thermal Decomposition Performance of RDX

DING Yukui^①, WU Yi^①, WANG Haidan^①, LIU Guoqing^①, JI Wensu^②

①Ordnance Engineering College (Hebei Shijiazhuang, 050003)

②Wuhan Ordnance N. C. O Academy of PLA (Hubei Wuhan, 430075)

[ABSTRACT] To clarify the reasons for the disappearance of RDX melting peak DSC on the curves of some TNT-RDX explosives, DSC curves of RDX at different heating rates were analyzed to find out the experimental conditions under which the melting peak will present. TNT and RDX with mass ratios of 3 : 7 and 4 : 6 were dissolved in acetone and recrystallized to get TNT-RDX explosives. The TNT-RDX explosives were tested by DSC, and RDX melting peak can be observed at certain testing conditions. The analysis shows that the desolvation of part of RDX in fusion TNT leads to the decomposition of liquid RDX in a self-catalysis way and left shift of decomposition peak toward to lower temperature area overlapping with the melting peak. Decomposition kinetics and thermodynamics of samples were calculated and compared. The results show that the activation energy of TNT-RDX explosive is 6.02% higher than RDX, and the critical exploding temperature increases by 2.08 °C. Thermodynamics have also changed showing that TNT can improve the heat stability and security use of RDX by interaction with RDX through hydrogen bond.

[KEY WORDS] TNT-RDX explosive; thermal decomposition; DSC; melting peak

(上接第 20 页)

Numerical Study on Propagation of Stress Wave in Aluminum Foam Sandwiched Plates

HU Yafeng, GU Wenbin, LIU Jianqing, WANG Huaixi, HUANG He, XU Jinglin

PLA University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210007)

[ABSTRACT] Mechanical parameters of aluminum foam, deduced according to Gibson theoretical model, were selected for five different density combinations in the design of numerical modeling. Propagation rules of stress wave in aluminum foam sandwiched plates were studied using nonlinear dynamics software LS-DYNA. The energy adsorption and properties of stress wave attenuation were analyzed. The results show that the mechanical parameters of aluminum foam deduced by Gibson theoretical model could well represent the reflection and transmission of stress wave in the interface between different medium in Crushable_Foam constitutive model. And the result is coincident with elastic wave theory. In the case of equal overall density, the H-M-S gradient structure have better buffer effect under blast wave, and its sustainable capacities to weaken the stress wave and absorb explosive impact energy are better than the other structures.

[KEY WORDS] stress wave; aluminum foam; numerical simulation