

doi: 10.7690/bgzd.2017.07.002

含湿量对 RDX 的机械感度和热分解特性的影响

张么玄, 杨毅, 陈松, 雷全虎, 罗志龙, 康超, 邹高兴, 陈基, 李萌, 张亮
(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要: 为了研究含湿量对 RDX 的机械感度和热分解特性的影响, 采用爆炸概率法和升降法, 分别在 HGZ-1 型撞击感度仪上和 MGY-1 型摩擦感度仪上对不同含湿量的 RDX 进行感度测试, 并对不同样品进行 DSC 测试分析和热力学理论计算, 得到不同含湿量对 RDX 爆炸活化能和起爆能量临界值的影响规律。结果表明: 含湿量对 RDX 机械感度有明显影响, 机械感度与含湿量呈负相关性; 湿分会降低 RDX 的爆炸性能, 含湿量越大, RDX 起爆所需能量越高, 物料越不易起爆。

关键词: RDX; 含湿量; 机械感度; 热分解

中图分类号: TJ410.6 **文献标志码:** A

Effect of Moisture Content on Mechanical Sensitivity and Thermal Decomposition of RDX

Zhang Yaoyuan, Yang Yi, Chen Song, Lei Quanhu, Luo Zhilong, Kang Chao, Zou Gaoxing,
Chen Ji, Li Meng, Zhang Liang
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to investigate the influence of moisture content contained in RDX on the mechanical sensitivity and thermal decomposition, used explosion probability method and fluctuation method, RDX containing different moisture contents were employed to test their sensitivity using HGZ-1 impact sensitivity instrument and MGY-1 friction sensitivity instrument. Besides, the DSC test analysis of different samples was carried out, and the influence of different moisture content on the explosion activation energy of RDX and the critical values of initiation energy were studied. The results showed that the moisture content of RDX had great influence on the mechanical sensitivity which was negatively correlated with moisture content; moisture contained in RDX would reduce the explosion performance of RDX. If the moisture content was higher, the more energy was need for RDX explosion, therefore the RDX c was not easy to burst.

Keywords: RDX; moisture content; mechanical sensitivity; thermal decomposition

0 引言

炸药在生产、运输和使用过程中, 不可避免地会发生一些机械撞击、摩擦、挤压等, 其机械感度的高低是决定炸药能否安全使用的关键因素之一^[1-4]。炸药在生产、贮存及运输等过程中由于干燥不完全或吸湿等原因, 或多或少含有一定质量分数的水分, 从而影响炸药的物化性质和应用性能, 并存在安全隐患; 因此, 探讨含湿量对炸药机械感度和热分解特性的影响, 对研究炸药的安定性及贮存稳定性等有重要的指导意义。

RDX 是硝胺类炸药的典型代表, 广泛应用于军事、航天、采矿和化工技术, 是一种具有较高化学稳定性和优良爆炸性能的著名猛炸药。笔者对 5 组不同含湿量 RDX 分别进行感度测试和热分析测试, 探究含湿量对 RDX 机械感度和热分解特性的影响规律及原因。

1 试验部分

1.1 试验原料

工业 RDX (I 级), 805 厂提供; 纯净水, 自制; RDX 含湿物料, 含湿量质量分数为 2%、4%、6%、8%、10% 备用。

1.2 试验方法

采用 2 种不同的感度测试方法, 考察不同含湿量对 RDX 撞击感度和摩擦感度的影响情况, 测试环境温度 23 °C, 湿度 68%。

1) 爆炸百分数法测试。

根据 GJB772A—1997 标准方法, 测试取得撞击感度和摩擦感度爆炸百分数。撞击感度的测试条件为: 落锤质量(10±1) kg, 落高 25 cm, 药量(50.0±2.0) mg, 每组 25 发; 摩擦感度的测试条件为: 落锤质量 1.5 kg, 药量(30.0±1.0) mg, 表压 4.9 MPa, 摆角

收稿日期: 2017-03-27; 修回日期: 2017-04-19

基金项目: 国家自然科学基金委“中国工程物理研究院 NSAF 资助项目”(10276018,10776012)

作者简介: 张么玄(1985—), 女, 河南人, 博士, 工程师, 从事含能材料工艺工程化研究。

96°, 每组 25 发。

2) 升降法测试。

撞击感度试验采用经标定的 HGZ-1 落锤式撞击感度仪, 测定样品的撞击感度特性落高 H_{50} , 测试条件: 落锤质量为 (10 ± 1) kg, 药量 (50.0 ± 2.0) mg, 试样 25 发; 摩擦感度试验采用经过标定的 MGY-1 型摩擦感度仪, 测定样品的特性表压, 相应的测试条件为: 摆角 90° , (20.0 ± 1.0) mg, 试样 25 发。

DSC 热性能分析: 采用德国耐驰生产的 STA449 型 DSC 差示扫描量热分析仪^[5], 氧化铝敞式坩埚, 动态 N₂ 气氛; 升温速率为 5, 10, 20, 40 °C/min; 升温区间为室温~400 °C; 气体流速 20 mL/min; 样品质量约 1.6 mg, 选取含湿量为 4% 的 RDX 与原料对比分析。

2 结果与讨论

2.1 感度分级

实验感度测试结果见表 1(爆炸百分数法)和表 2(升降法)。

表 1 RDX 感度-爆炸百分数法

| 含湿量/% | 撞击感度 | | 摩擦感度 | |
|-------|---------|-----------|---------|-----------|
| | 爆炸百分数/% | 置信区间 95% | 爆炸百分数/% | 置信区间 95% |
| 0(原料) | 76 | 0.59~0.93 | 60 | 0.41~0.79 |
| 2 | 68 | 0.50~0.86 | 48 | 0.28~0.68 |
| 4 | 56 | 0.37~0.75 | 40 | 0.21~0.59 |
| 6 | 40 | 0.21~0.59 | 28 | 0.10~0.46 |
| 8 | 32 | 0.14~0.50 | 24 | 0.04~0.36 |
| 10 | 16 | 0.02~0.30 | 4 | 0~0.12 |

注: 置信区间, 一组结果如果落在另一组的置信区间内, 视为 2 组结果是平行一致的。

表 2 RDX 感度-升降法

| 含湿量/% | 撞击感度 | | | 摩擦感度 | | |
|-------|--------------------|------|-------|---------------------|-------|--------|
| | H_{50}/cm | S | 撞击能/J | H_{50}/MPa | S | 临界压力/N |
| 0(原料) | 8.8 | 0.23 | 0.88 | 3.31 | 0.027 | 259.84 |
| 2 | 26.6 | 0.10 | 2.66 | 3.62 | 0.035 | 284.17 |
| 4 | 27.5 | 0.03 | 2.75 | 3.79 | 0.075 | 297.52 |
| 6 | 30.9 | 0.27 | 3.09 | 3.83 | 0.067 | 300.67 |
| 8 | 49.0 | 0.11 | 4.90 | 4.07 | 0.047 | 319.50 |
| 10 | 49.5 | 0.19 | 4.95 | 4.37 | 0.068 | 343.05 |

注: 撞击能=特性落高×落锤质量, 特性落高 H_{50} , 特性表压 H_{50} , 标准偏差 S 。

表 1 测试结果显示, 随着含湿量的增加, 感度逐渐降低。考察撞击感度, 含湿量为 2%、4%、6% 的 RDX 与工业 RDX 撞击感度的置信区间相同, 可将含湿量为 2%、4%、6% 的 RDX 与工业 RDX 的撞击感度视为同一水平, 而撞击感度处于同一水平的 8%、10% 含湿 RDX 与工业 RDX 的撞击感度无共同置信区间, 视为分属不同水平; 同理, 考察摩擦感度, 参照工业 RDX 的摩擦感度, 发现 2%、4%、6% 含湿 RDX 与 8%、10% 含湿 RDX 分属 2 个不同的

摩擦感度水平, 并且 8%、10% 含湿 RDX 具有较好的安全性能。

由表 2 可知: 随着含湿量的增大, 样品的特性落高从 8.8 cm 逐渐升至 49.5 cm, 特性表压从 3.31 MPa 逐渐升至 4.37 MPa, 说明湿分含量越大, 样品的撞击感度和摩擦感度越低。其中, 撞击感度降低幅度较明显, 以 2% 为例, 样品的特性落高由原来 8.8 cm 升高到 26.6 cm, 此外, 2%、4%、6% 含湿 RDX 的特性落高和特性表压依次缓慢增加, 但增加幅度不大, 感度在一定程度上可认为无明显变化。类似地, 含湿量为 8%、10% 的 RDX 特性落高与特性表压和含湿量为 2%、4%、6% 的 RDX 相比较, 但是两者相差不大, 可归为另一感度范畴, 即相对于原料, 5 个样品以感度为依据可大致划分为 2 个感度等级, 这一结果与表 1 的分析结果基本一致。

2.2 机理分析

炸药在机械作用下发生爆炸的过程主要取决于炸药的力学性能和化学动力学性能。热点学说^[5]是目前公认的机械起爆学说, 可以很好地解释炸药在机械能作用下发生爆炸的原因, 它认为热点的形成主要可归因于 3 种解释: 1) 炸药中空气隙或气泡受机械作用发生绝热压缩; 2) 炸药颗粒相互之间以及炸药与外界物质之间发生摩擦而生热; 3) 液态炸药(或低熔点炸药)发生高速粘性流动温度上升, 而超声振动、高能粒子(电子、中子等)轰击、静电放电、强光辐射、晶体成长过程中的内应力等也是热点形成的部分原因, 但不是主要因素。

1) 撞击感度。

分析表 1 和表 2 发现: RDX 爆炸百分数随着 RDX 含湿量的增加不断减小, 即含湿量越高炸药越钝感, 说明含湿量的变化对炸药热点机制具有一定的影响。炸药在撞击作用的刺激下, 产生强烈的摩擦、挤压和剪切, 导致局部生热出现热点, 达到临界起爆条件时, 将引发爆炸, 炸药在这过程中先后经历加热、爆燃转爆轰(DDT)、爆轰传播等变化, 起爆概率主要取决于热点产生概率和热点传播概率。

炸药在在撞击作用下中是否发生爆炸可用式(1)、式(2)来衡量^[6]:

$$p_m t_s = \pi m v_0 / 2A; \quad (1)$$

$$u = r v_0 / 2h. \quad (2)$$

式中: p_m 为最大撞击压力; t_s 为撞击时间; v_0 为落锤最大速度; h 为试样层厚度; m 为落锤质量; u 为试样层在撞击作用力径向上产生的剪切速度; A 为击柱面积; r 为与轴心的距离。

观察式(1)和式(2)发现,若干物料质量固定不变,含湿量高的炸药层厚度更大些,相应的撞击感度略低。

RDX 在机械撞击作用下,局部升温引发内部湿分升温或汽化,损耗一部分热能,含湿量越高,湿分损耗的热量越多,相应地而用于形成热点的能量就减少;因此,含湿量高不利于热点的形成,导致爆炸概率减小。

依据抑制热点形成的理论^[7],水在化学上可视为钝感剂,硬度比 RDX 的硬度要小,对 RDX 的感度有一定的润滑作用,吸附在 RDX 表面,会吸收热点热量,不利于热量的传导,削弱热点的形成和扩张,降低炸药的起爆概率;因此含湿量越大,相应的 RDX 撞击感度越小。

2) 摩擦感度。

分析表 1 和表 2 的试验数据可以看出: RDX 摩擦感度随含湿量的变化趋势类似于撞击感度,不同的是摩擦感度随着含湿量的增加,其下降的幅度明显大于撞击感度,由此认为炸药含湿量的改变对摩擦感度的影响比大于对撞击感度。

RDX 含湿量不同对其摩擦感度的影响机理与撞击感度相似,只是二者形成热点的侧重点不同。炸药受撞击过程中形成热点的主要原因是炸药中空穴的绝热压缩,炸药受摩擦过程中形成热点的主要原因是微凸体的摩擦和粘性或塑性流动造成的。

炸药晶体的晶棱、晶粒间界等突出点上发生局部摩擦及炸药塑性变形和粘滞流动是摩擦热点形成的主要因素,由此引发的炸药局部温度变化可由下式计算^[7]:

$$T - T_0 = \frac{\mu W v}{4aJ} \frac{1}{K_1 + K_2} \quad (3)$$

式中: T_0 和 T 分别为炸药摩擦前后温度; W 为作用于摩擦表面的荷质量; μ 为摩擦系数; a 为圆形接触区域的半径; v 为滑动速度; K_1 、 K_2 为摩擦物体的导热率; J 为热功当量。

观察式(3)可见:由摩擦产生的热点温度与炸药颗粒表面的导热率呈负相关,而与摩擦系数、摩擦表面的荷质量、滑动速度呈正相关。在摩擦试验下,同时存在着促进热点生成和抑制热点生成的正反两方面因素,两者之间是此消彼长的关系。即热点形成的因素占优势,摩擦感度就越高;反之,就越低。

2.3 热力学分析^[8-10]

采用 4 种升温速率对原料和含湿量为 4% 的

RDX 分别进行 DSC 分析,研究含湿 RDX 的热分解特性,试验结果如图 1—2 所示。

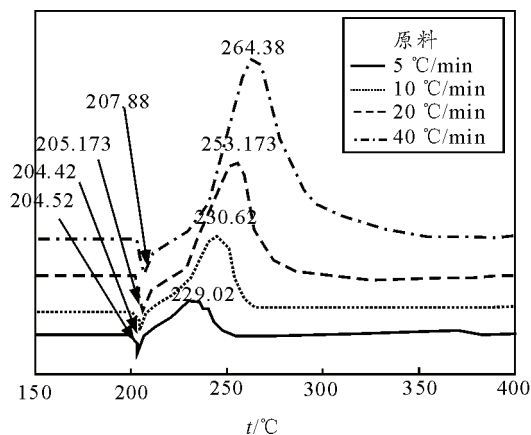


图 1 RDX 原料在不同升温速率下的 DSC 曲线

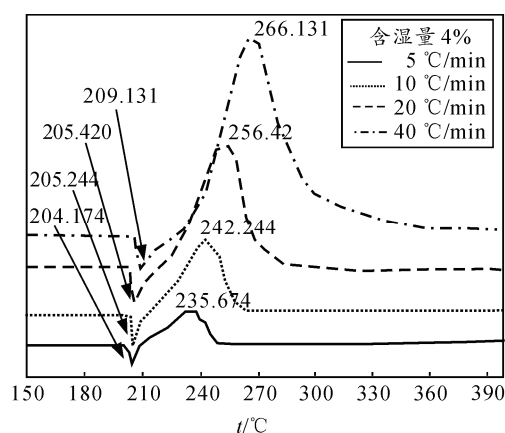


图 2 含湿量 4% RDX 在不同升温速率下的 DSC 曲线

由图 1—2 可以看出: RDX 的热分解曲线先在 200~220 °C 之间出现一个吸热峰,这一过程属于物理变化,此阶段 RDX 晶体发生相变吸热变为熔融状态以及所含水分的吸热挥发,之后呈现出一个显著的放热峰,属于化学变化,在这一过程 RDX 吸热发生分解放出大量的热。当样品含湿量一定时,增加升温速率,样品的吸热峰温度和吸热峰面积变化很小,但分解放热峰温度及放热峰面积逐渐升高,出现较大差异。对于不同湿分的 RDX 样品,含湿量越大,分解时达到最高峰温的时间越晚,相应的峰温也越大。

对其他多个含湿 RDX 进行 DSC 测试,采用 Kissinger 法,根据方程: $\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \ln \frac{RA}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T_{\max}}$, 对于不同含湿量的 RDX,可由不同升温速率下得到一系列高温分解峰温 T_{\max} , 分别以 $\frac{1}{T_{\max}}$ 和 $\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2}$ (T 为开尔文温度, K) 为自变量和因变量作出相应的拟

合直线, 活化能 E 和指前因子 A 可分别由拟合直线的斜率和截距计算得到。结果如表 3 所示。

表 3 RDX 热分解动力学参数

| 样品含湿量/% | $E/(kJ/mol)$ | $\log A$ | R |
|---------|--------------|----------|----------|
| 0 | 237.35 | 15.87 | -0.924 3 |
| 2 | 242.67 | 16.35 | -0.910 7 |
| 4 | 300.37 | 20.68 | -0.974 7 |
| 6 | 319.30 | 21.30 | -0.988 8 |
| 8 | 343.79 | 23.96 | -0.998 4 |
| 10 | 394.88 | 26.29 | -0.989 6 |

由表 3 可见, 随着含湿量的增加, RDX 分解表现活化能增加, 反应速率常数减小, 这表明分解反应一旦开始, 含湿量较大的 RDX 分解比含湿量低的样品进行得要慢, 说明水分的存在会降低 RDX 的爆炸性能, 即感度降低, 这与前述分析结果一致。

2.4 RDX 起爆热量临界值

水吸热主要发生升温和汽化 2 个物理变化, RDX 中的水分加热所需热量 (Q_1) 和汽化所需热量 (Q_2) 分别为:

$$Q_1 = c_w m_w (T_p - T); \quad (4)$$

$$Q_2 = m_w \Delta H. \quad (5)$$

式中: 水的比热容 $c_w = 4.18 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$; T_p 为水的沸点温度; m_w 为 RDX 的含水质量; 水的汽化潜热 $\Delta H = 2\,257.6 \text{ kJ/kg}$ 。

RDX 物料升温所需热量

$$Q_3 = c_R m_R (T_2 - T_1). \quad (6)$$

式中: m_R 为固体物料 RDX 的质量; RDX 的比热容 $c_R = 1.257 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$; T_1 和 T_2 为 RDX 加热前后温度。

由热平衡原理计算含湿 RDX 达到爆点所需总热量 (Q) 临界值为:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3, \quad (7)$$

即

$$Q = c_w m_w (T_p - T) + m_w \Delta H + c_R m_R (T_2 - T_1). \quad (8)$$

常压时水的沸点为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, RDX 的爆点约 $205 \text{ }^\circ\text{C}$, 含湿量为 M (质量百分数) 的 RDX 物料在常温下达到爆点所需总热量临界值为:

$$Q = 4\,200 m_R M (100 - 20) + 2\,257\,600 m_R M + 1\,130 m_R (205 - 20) = 209\,050 (1 + 26.9M) m_R. \quad (9)$$

质量为 m_R 干物料 RDX 达到爆点的临界值 ($M=0$):

$$Q_R = 209\,050 m_R. \quad (10)$$

质量 m_R 的 RDX 干物料和含湿量分别为 2%、4%、6%、8%、10% 的 RDX 湿物料, 达到爆点所需

热量临界值比较见图 3。随着的含湿量越大, 物料达到爆点所需的热量不断增加; 因此, 含湿量高时物料不易起爆。

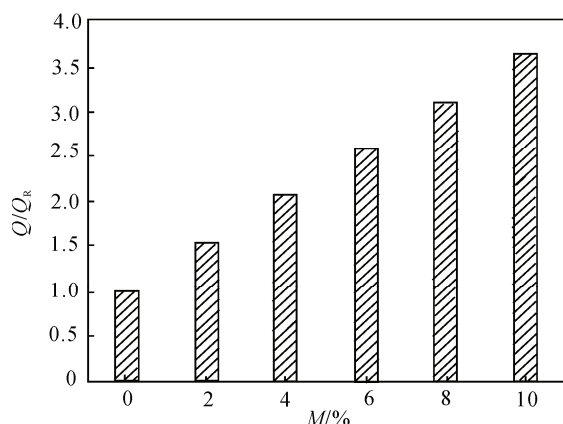


图 3 RDX 湿分与起爆热量临界值的变化关系

3 结束语

1) RDX 的含湿量对机械感度有重要的影响。在机械作用下, RDX 的含湿量越大, 炸药越钝感, 即机械感度越低。但是 RDX 含湿量对摩擦感度的影响比对撞击感度的影响要大。

2) 热分析结果表明: 与原料相比, 含湿 RDX 的分解放热峰会延后, 放热峰温值增大, 说明水分的存在不利于 RDX 发生热分解。

3) RDX 含湿量越大, 起爆所需的活化能越高, 反应速率常数越小, 越不易起爆。

参考文献:

- [1] 金韶华, 松全才. 炸药理论[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2010: 353-380.
- [2] 张小宁, 徐更光, 徐军培, 等. 超细 HMX 和 RDX 撞击感度研究[J]. 火炸药学报, 1999, 22(1): 1-3.
- [3] 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.
- [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, 9(3): 51-56.
- [5] 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): 307-311.
- [6] 张宝坪, 张庆明, 黄风雷. 爆轰物理学[M]. 北京: 北京兵器工业出版社, 1997.
- [7] 北京工业学院八系. 爆炸及其作用: 上册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1979: 310-319.
- [8] 马志钢, 周易坤, 王瑾. 乳化炸药基质含水量对其热分解的影响及动力学参数的计算[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 44-47.
- [9] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 8-10.
- [10] 李建军, 汪旭光, 欧育湘, 等. 乳化炸药热分解动力学研究[J]. 北京理工大学学报, 1996, 16(6): 638-644.