

高固含量 HMX 基浇注 PBX 的烤燃试验研究

殷 明, 罗 观, 代晓淦, 张攀军, 汤 滢

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 参照美国 MIL-STD-2015C 非核弹药的危险性评估试验, 研究了新研制的高固含量 HMX 基浇注 PBX (PBX-9010) 的热刺激响应特性, 进行了升温速率为 1、3、10 和 100 °C/min 的烤燃试验, 用 SEM、XPS 和 DSC-TG 对烤燃试验前后的 PBX-9010 样品进行了表征。结果表明, PBX-9010 炸药均发生了燃烧的低等级反应, 是一种高安全性不敏感炸药。升温过程中 PBX-9010 炸药表面出现“脱粘”现象, 烤燃分解反应是由 HMX 的热分解反应引起, HMX 的晶型转变和黏结剂对烤燃试验结果均有重要影响。

关键词: 物理化学; 混合炸药; PBX; HMX; 烤燃试验; 热刺激机理

中图分类号: TJ55; X93

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2014)01-0044-05

Cook-off Test Investigation of High Solid-content Casted PBX Based on HMX

YIN Ming, LUO Guan, DAI Xiao-gan, ZHANG Pan-jun, TANG Ying

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang Sichuan 621900, China)

Abstract: According to the MIL-STD-2015C Hazard Assessment Tests for Non-nuclear Munitions, the thermal stimulus response characteristics of a newly developed high solid-content casted PBX based on HMX (PBX-9010) were studied. Cook-off tests for PBX-9010 explosive at heating rates of 1, 3, 10 and 100 °C/min were carried out. The explosive samples before and after cook-off test were characterized using SEM, XPS and DSC-TG. Results show that the combustion of PBX-9010 can occur with a low response grade and PBX-9010 is an insensitive explosive with high safety. It is found that the surface debonding phenomenon occurs in heating process and the chemical reaction in the cook-off test is initiated by thermal decomposition of HMX. The crystal transition of HMX and use of the binder can affect the cook-off test results significantly.

Key words: physical chemistry; composite explosive; PBX; HMX; cook-off test; thermal stimulus mechanism

引 言

随着现代战争的快速变化与战场环境的日益恶化, 高威力低易损炸药 (IHEs) 已成为弹药发展的重要方向^[1]。PBX 由于黏结剂包覆于固体粒子表面, 避免了炸药颗粒间的直接接触, 起到缓冲和润滑作用, 降低热点产生的概率。当 PBX 受到冲击或撞击时, 炸药还可通过整体塑变及时分散局部应力, 从而改善炸药的易损性^[2]。

目前, 国内外已开展了 PBX 烤燃试验和数值模拟等方面的研究工作, 重点研究了装药孔隙率(密度)^[3]、装药尺寸^[4]、壳体约束^[5]、烤燃温度^[6]等单因素对烤燃响应程度的影响规律, 得出炸药装药孔隙率越大、装药尺寸越大、壳体密封性越强、烤燃温度越高, 均会引起炸药发生更加剧烈的烤燃响应, 但以上

结论均在装药尺寸相对较小(一般不超过 $\Phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) 的条件下获得。在数值模拟方面则主要关注烤燃试验的反应历程, 如超压^[7]、温度分布等^[8-9], 研究重点是理论和模型的可靠性与适用性。

本研究参照 MIL-STD-2105C 非核弹药的危险性评估试验^[10], 对高固含量 HMX 基热固性浇注 PBX-9010 进行了较大尺寸 ($\Phi 60 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$) 快速烤燃、慢速烤燃试验, 并测试了其热性能, 研究了 PBX-9010 的烤燃机理, 为浇注 PBX 炸药的配方设计、装药技术和易损性研究提供参考。

1 实 验

1.1 测试样品的制备

以 HMX 为主体炸药, 黏结剂选择低黏度的端羟基聚丁二烯 (HTPB), 通过固化交联剂制成 PBX。为

收稿日期: 2013-06-03; 修回日期: 2013-09-27

作者简介: 殷明(1984—), 男, 助理研究员, 从事混合炸药设计及应用研究。

通讯作者: 罗观(1972—), 男, 副研究员, 从事炸药配方和性能研究。

了获得较好的物料流变性以满足工艺要求,同时提高复合体系的固相含量,对固相填料 HMX 进行颗粒级配,其中粗颗粒为 250~380 μm ,细颗粒为 GJB 296A-1995 中 5 类,粗颗粒和细颗粒的质量比为 2:1。

采取真空浇注-固化技术制备药柱。HMX 与黏结剂的质量比为 90:10,将称量主炸药、黏结剂及其他助剂干燥处理后依次加入立式捏合机中,在加热条件下使各组分充分混合均匀;然后放入真空浇注装置中,加热保温条件下先对物料进行真空处理,然后将物料在真空条件下浇注到壳体中;在浇注后未固化的药浆内布置热传感器,在一定温度下加热固化数天,烤燃试验件内径 60 mm、高 120 mm、壁厚 3 mm,装填质量为 0.6 kg 的 PBX-9010。

1.2 仪器和测试条件

英国 Camscan 公司 Apollo 300 热场发射扫描电子显微镜;美国 Thermo-VG Scientific 250 型 X 射线光电子能谱仪,照射源为 Al K α X 射线源,通道扫描能量为 40eV,窄扫时为 20eV;德国 NETZSCH 公司 STA449C 型差示扫描量热-热重分析联用仪,流动氮气气氛,流速为 30 mL/min,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,样品质量约 2 mg,样品池为三氧化二铝坩埚,参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.3 烤燃实验

弹体两端用端盖封堵,端盖与弹体通过螺纹连接,如图 1 所示,弹体及端盖材料均为 45 号钢。

用热电偶测试药柱不同位置处的温度变化,热电偶的排布方式见图 2,A、B、C、D 分别表示装药壳体内壁、药柱约 1/2 处、中心处以及边缘处。分别以 1、3、10 及 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对药柱进行加热,其中 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温条件由火烧试验粗略获得。



图 1 烤燃试验件装配实物

Fig. 1 Sample of cook-off test

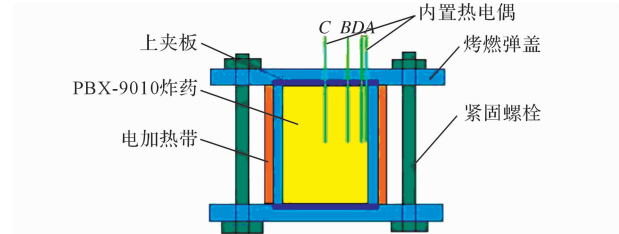


图 2 热电偶在药柱不同位置的排布情况

Fig. 2 Arrangement of thermocouples in the explosive grain

2 结果与讨论

2.1 烤燃试验

烤燃试验结果见表 1,回收试验件残骸如图 3 所示。由表 1 可知,随着升温速率的增加(100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 除外),壳体内壁与炸药中心的温差增大,当壳体内壁温度超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 时出现爆响。由图 3 可知,烤燃试验后壳体仅发生了破裂变形,没有出现破片且未测到超压,因此可以确定,在不同升温速率下 PBX-9010 药柱均发生了燃烧的低等级反应。

由于热电偶是在药柱固化前预先埋在壳体内,其位置并非理想中的边缘、1/2 及中心处,从而造成数据的采集误差,因此热电偶测得的爆响温度可能会与实际情况有一定的偏差。

表 1 不同升温速率下 PBX-9010 药柱的烤燃试验结果

Table 1 Cook-off test results of RBX-9010 explosive grain at different heating rates

$\beta/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	t/min	$T/^{\circ}\text{C}$		$\Delta p/\text{kPa}$	试验现象	反应等级
		A 处	C 处			
1	198	202.3	178.9	未测到	爆响约 3min 后,炸药温度达到约 770 $^{\circ}\text{C}$,壳体被轴向撕裂,无残余样品,燃烧完全。	燃烧
3	73	228.7	157.8	未测到	端盖未完全冲开,壳体膨胀变形,壳内仍残留大量样品,样品表面发黑。	燃烧
10	33	202.7	94.2	未测到	爆响后起火,炸药温度高达约 800 $^{\circ}\text{C}$,壳体破裂,紧固螺栓弯曲,无残留样品。	燃烧
100	1.4	未测到	未测到	未测到	残留部分药柱。	燃烧

注: t 为爆响时间; T 为爆响温度; Δp 为超压。

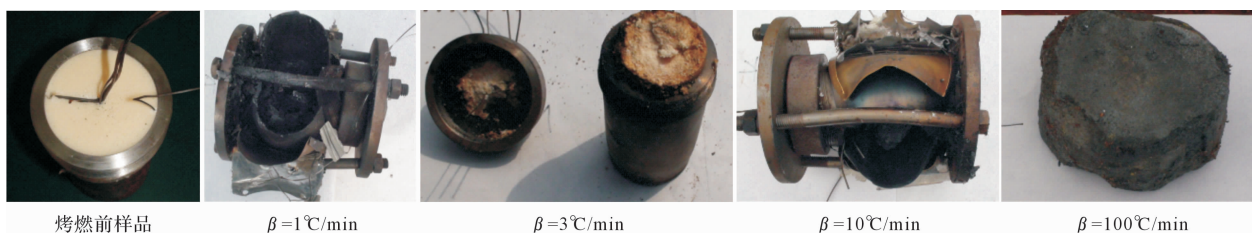


图 3 试验件烤燃前后的照片

Fig. 3 Photos of samples before and after cook-off test

从表 1 也可看出, 1、3 和 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温试验测得的壳体内壁 A 处的爆响温度并没有呈现出规律性的升高和降低, 再结合升温速率 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 试验后壳体的变形情况可判断升温速率愈小反应愈剧烈。

2.2 热刺激机理分析

2.2.1 SEM 分析

用 SEM 对未烤燃试样和烤燃试样进行测试, 升温速率分别为 3 (在烤燃药柱边缘和中心分别取样) 和 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 结果见图 4。

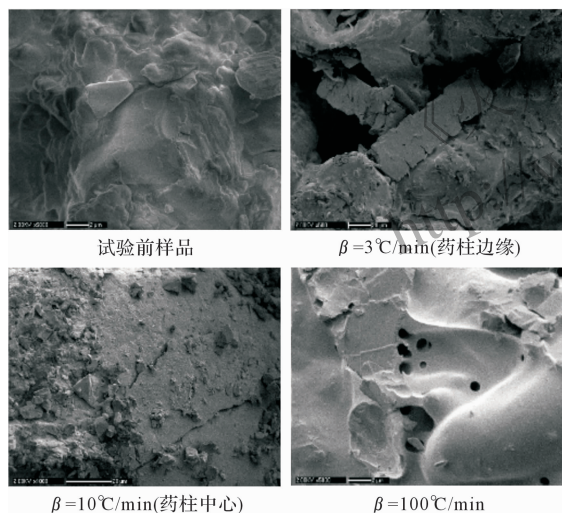


图 4 PBX-9010 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of PBX-9010 samples

表 2 烤燃试验前后 PBX-9010 样品的元素分析结果

Table 2 Results of elemental analysis for PBX-9010 samples before and after cook-off test

样品	$\beta/(\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$w/\%$			
		C	O	N	Si
未烤燃试验		67.20	16.59	14.98	1.23
升温试验后(药柱边缘)	3	78.74	10.33	10.93	
升温试验后(药柱中心)	3	64.02	17.84	18.5	
升温试验后样品	100	74.04	11.84	11.53	1.26
HMX		39.69	27.59	32.72	

2.2.3 DSC-TG 分析

用 DSC-TG 测试了烤燃试验前后 PBX-9010 样

品。图 4 结果表明, 经升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 烤燃试验后, 样品表面出现黏结剂脱落情况, 药柱出现了裂纹, 说明经过热刺激后, PBX-9010 药柱发生了分解反应, 但究竟是 HMX 的反应将黏结体系破坏, 还是黏结体系自身发生了分解反应, 还需借助界面表征手段分析; 升温速率为 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 烤燃试验后, HMX 与黏结剂的界面已经不明显。未烤燃试验样品表面均由黏结剂包覆, 且包覆效果较好, 说明经升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 烤燃试验后 PBX-9010 药柱中 HMX 与黏结剂的界面发生了变化, 出现了脱粘情况。

2.2.2 XPS 分析

对未烤燃样品与升温烤燃试验后样品的表面成分进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 结果见表 2。由表 2 可看出, 未烤燃样品表面 C 元素的质量分数为 67.20%, 远高于 HMX(39.69%), 说明黏结剂较好地包覆了 HMX。当升温速率为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 药柱边缘处 C 元素含量明显增加, 说明此处发生了氧化反应, 也可能是燃烧后的剩余产物, 而在药柱中心处的元素组成与未烤燃样品接近, 说明取样部分未发生反应。当升温速率为 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 样品表面 C 元素含量明显增加, 结合烤燃试验现场情况, 认为 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温试验后回收的样品是燃烧后的灰烬。

品的热分解性能, 结果见表 3。由表 3 可看出, 烤燃试验前和 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温试验后, 样品的放热峰值均

在 260~270℃, 而单质 HMX 在 195℃ 左右有一个吸热转晶峰, 放热峰峰值在 286℃ 左右^[11], 说明黏结剂会在一定程度上降低 HMX 的抗热刺激能力, 导致 HMX 的分解反应提前。在峰值温度时, 升温试验前后样品均有约 12% 左右的质量损失, 认为 PBX-9010 已发生热分解反应, 500℃ 时的质量损失

为 93.23%, 认为剩余部分主要为黏结剂中除部分低熔点或低分解温度外的高分解温度物质。升温速率 3℃/min 时, 样品在 500℃ 时的质量损失为 98.57%, 可能是因为经过烤燃试验后样品表面黏结剂脱落, 导致样品中 HMX 含量增加, 进而出现质量损失高于样品本身的现象。

表 3 烤燃试验前后 PBX-9010 样品的热性能

Table 3 Thermal characteristic of PBX-9010 samples before and after cook-off test

样品	$\beta/(\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_m/C	$H_f/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	T_c/C	$H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta m/\%$
试验前		190.3	-19.16	265.6	707.7	93.23
升温试验后	3	191.8	-8.493	261.7	697.5	98.57
升温试验后	100	无明显反应				

注: T_m 为吸热峰峰值; H_f 为吸热峰面积; T_c 为放热峰峰值; H_c 为放热峰面积; Δm 为 500℃ 时的质量损失。

图 5 为升温速率为 3 和 100℃/min 时回收样品及黏结剂的 DSC-TG 曲线。由图 5 可知, 试验前和升温速率为 3℃/min 时回收样品 TG 和 DSC 曲线和特征量的变化不大, 在 265℃ 左右出现较强的放热峰, 分解放热速率较快, DSC 曲线呈陡峭的尖峰, 具有典型的 HMX 分解特性, 可确定为 HMX 的分解。在

400~500℃ PBX-9010 及回收样品的 TG 曲线均有质量损失现象, 结合图 5(d) 黏结剂的 TG 谱图, 认为在 HMX 发生热分解反应后, 还剩下黏结剂。升温速率为 100℃/min 时, 回收样品的 TG 曲线基本不发生变化, 升温速率为 500℃ 时, 质量损失仅为 1%, 说明 PBX-9010 发生了燃烧反应, 基本化为灰烬。

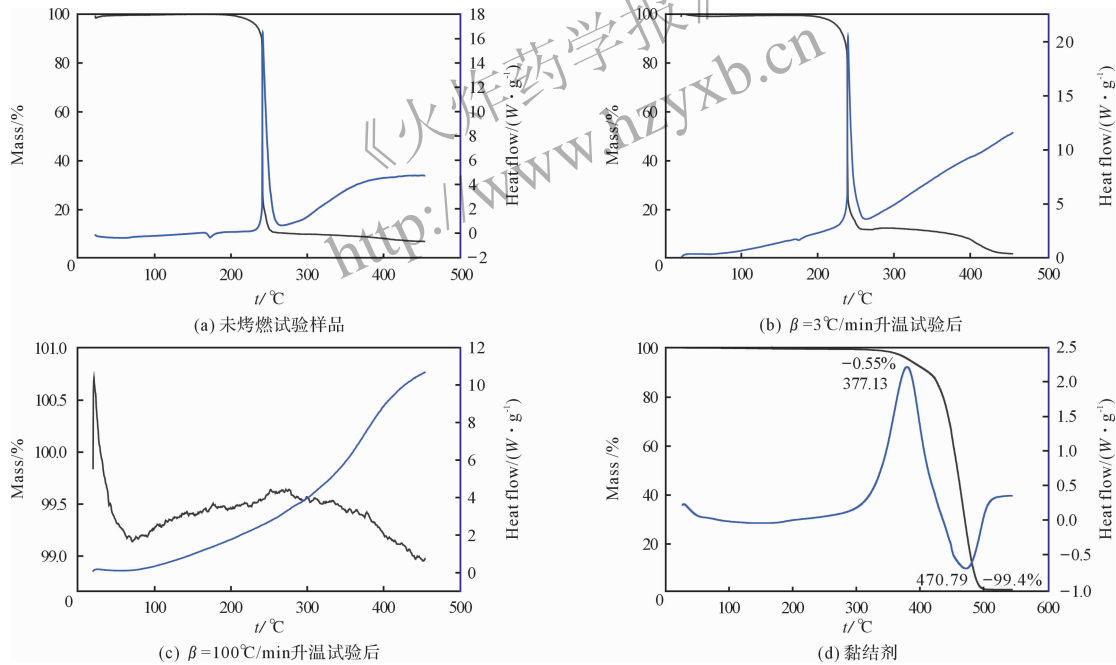


图 5 烤燃试验前后 PBX-9010 样品和黏结剂的 DSC-TG 曲线

Fig. 5 DSC-TG curves of binder and PBX-9010 samples before and after cook-off test

由表 1 可知, 当升温速率为 1、3 和 10℃/min 时, PBX-9010 药柱在烤燃试验中出现分解反应的温度均未达到在 DSC 试验中的分解放热峰值温度, 即没有发生快速热分解现象。而黏结剂的热分解温度在 300℃ 以上, 故推测烤燃分解反应不是由黏结剂引发的, 可能是由于固相 HMX 发生局部热分解反应并释放气体, 在缓慢加热时, 密闭环境下气体压力急剧上升, 达到一定值后将壳体冲开。当快

速加热时, 气体还来不及大量形成, 即达到 HMX 的燃烧温度, 导致其发生燃烧反应。

由图 5 还可发现, 未烤燃样品及升温速率为 3℃/min 回收样品的 DSC 曲线在 191℃ 左右均有一较小的晶体转变吸热峰, 说明烤燃试验样品由于 HMX 已部分分解, 晶型转变吸热峰和分解放热峰都相应变小。

由文献^[12]可知, β -HMX 在 156℃ 以上会转变为

不稳定的 δ 型,发生这种固-固相转变的同时,密度也发生了变化。由于烤燃试验加热带是缠绕在壳体表面,在试验过程中由药柱边缘至中心处温度呈逐步降低趋势。由表 1 可知,在烤燃试验过程中,不同升温速率下壳体内壁发生爆响时的温度均超过 156°C ,认为边缘部分炸药已发生了 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型转变。文献指出^[12],HMX 在加热过程中晶体表面产生了缺陷和位错,增强了局部分解化学过程。综合分析认为发生晶型转变会在一定程度上促进 PBX-9010 样品发生爆燃。

通过上述研究表明,HMX 的热分解反应是引起 PBX-9010 出现燃烧反应的主要原因。当升温速率较低时,由于少量 HMX 发生热分解反应,在密闭加热环境中压力不断升高,当达到一定值时,发生燃烧反应,最终将壳体冲破。另一可能因素是加热过程中 HMX 发生晶型转变和热膨胀,使装药体积长大,导致壳体破裂。

3 结 论

(1)制备了一种高固含量 HMX 为基的浇注型炸药 PBX-9010,在升温速率为 1、3、10 和 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 烤燃性能试验时,烤燃结果为燃烧的低反应等级,可用于对易损性要求较高的舰载和机载杀爆类战斗部装药。

(2)HMX 发生分解反应是导致 PBX-9010 烤燃试验发生燃烧的主要原因,快速烤燃是由于温度快速达到 HMX 的着火点并引起了燃烧反应;慢速烤燃是由于 HMX 发生热分解引起的局部超温或超压导致 PBX-9010 燃烧及壳体破裂现象。

(3)PBX-9010 在烤燃反应过程中发生了 $\beta \rightarrow \delta$ 晶型的转变,该物理过程中的密度变化和热膨胀导致药柱体积的变化可能是导致烤燃试验壳体爆裂的原因之一。

(4)黏结剂会降低 HMX 的抗热刺激能力,导致 HMX 提前发生分解反应。

致谢:本研究得到关立峰、林国忠、许多学、张宇等同志的大力支持,炸药件的制备和测试工作得到了化工材料研究所五室、七室和八室同事的大力帮助,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

[1] 董海山. 钝感弹药的由来及重要意义[J]. 含能材料, 2006,14(5):321-322.
Dong Hai-shan. The importance of insensitive munitions [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,

2006,14(5):321-322.
[2] 马平,李建民,杨荣杰,等. HTPB 基 PBX 的模量与撞击感度的关系[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 58-60.
MA Ping, LI Jian-min, YANG Rong-jie, et al. Relationship between the impact sensitivity and modulus of HTPB-based PBX[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006,29(4):58-60.
[3] 冯晓军,王晓峰. 装药孔隙率对炸药烤燃响应的影响[J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(1):109-112.
FENG Xiao-jun, WANG Xiao-feng. Influences of charge porosity on cook-off response of explosive[J]. Explosion and Shock Wave, 2009, 29(1):109-112.
[4] 冯晓军,王晓峰,韩助龙,等. 炸药装药尺寸对慢速烤燃响应的研究[J]. 爆炸与冲击, 2005, 25(3): 285-288.
FENG Xiao-jun, WANG Xiao-feng, HAN Zhu-long, et al. The study of charging size influence on the response of explosives in slow cook-off test [J]. Explosion and Shock Wave, 2005, 25(3):285-288.
[5] 徐双培,胡双启,王东青,等. 壳体密封性对小尺寸弹药快速烤燃响应规律的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3):35-37.
XU Shuang-pei, HU Shuang-qi, WANG Dong-qing, et al. Effect of shell sealing on the response of small scale ammunition in fast cook-off test [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(3): 35-37.
[6] DU Zhen-hua, ZHANG Rui, FU Dong-xiao, et al. Study on cook-off test of HNS at constant temperatures [J]. Procedia Engineering, 2012, 45:580-583.
[7] Urtiew P A, Forbes J W, Tarver C M, et al. Thermal cook-off of an HMX based explosive: pressure gauge experiments and modeling [J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2007,1(1):46-51.
[8] Gerken J M, Bennett J G, Smith F W, et al. Numerical simulation of the mechanically coupled cook-off experiment [J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2002,124:266-273.
[9] 牛余雷,南海,冯晓军,等. RDX 基 PBX 炸药烤燃试验与数值计算[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1):32-36.
NIU Yu-lei, NAN Hai, FENG Xiao-jun, et al. Cook-off test and its numerical calculation of RDX-based PBX explosive [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2011, 34(1):32-36.
[10] MIL-STD-2015C. Hazard assessment tests for non nuclear munitions[S], 2003.
[11] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社, 2008:74,382.
[12] 舒远杰. 高能硝酸铵炸药的热分解[M]. 北京:国防工业出版社, 2010:137.