

文章编号:1006-9941(2009)02-0187-03

## 超细 HNS/HMX 混晶的制备与性能

王 平, 刘永刚, 张 娟, 郁卫飞, 夏云霞

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**为提高超细六硝基芪 HNS(HNS-IV) 输出能量, 采用溶剂/非溶剂法制备超细 HNS/HMX 混合晶体, 并进行形貌表征及性能研究。结果表明:混晶中的 HMX 细化晶体依然为  $\beta$  型, 并被 HNS 超细粒子包覆在核内; HNS-IV 与超细 HNS/HMX 比例为 80/20 和 70/30 时, 其性能测试结果为:比表面积( $S_{\text{BET}}$ ):  $14.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $9.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $9.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 撞击感度: 52%、76%、78%; 摩擦感度: 14%、16%、19%; 起爆能: 0.49 J、0.50 J、0.58 J。

**关键词:**高分子化学; 超细 HNS/HMX; 混晶; 比表面积( $S_{\text{BET}}$ ); 起爆能

中图分类号:TJ55; O631.5

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.014

### 1 引 言

作为冲击片雷管始发药, 高纯度、高比表面积超细六硝基芪 HNS(HNS-IV) 以其优异的起爆性能、较小的临界直径, 良好的热安定性与抗辐射性能, 而成为大多数冲击片雷管的首选药剂<sup>[1-4]</sup>。但由于 HNS-IV 输出能量不高, 使之在微型雷管<sup>[5]</sup>和钝感传爆系统中的应用受到限制。因此在保持合适的起爆与安全性能条件下, 适当提高 HNS-IV 的输出能量, 有利于起爆装置小型化。实现此目标的途径, 通常可以用 HMX 或 CL-20<sup>[6-7]</sup>类高能细化炸药替代 HNS-IV, 但由于这两种炸药的安全性能都不如 HNS, 而目前也未见有单独使用此类药剂在武器起爆系统中的应用报道。因此, 本研究采取向 HNS-IV 中引入高能 HMX 或 CL-20 细化炸药, 使混合药剂性能优劣互补。采用的方法有两种: 炸药同步结晶细化或细化后再混合。后者费力耗时, 混合均匀性差, 且单独结晶细化 HMX 或 CL-20 很难使之达到高比表面积。因此采用溶剂/非溶剂结晶法, 将 HNS/HMX 混合结晶, 使瞬时析出的两种原生晶粒在结晶液中扩散时互相穿插, 均匀分布, 以阻止同结构晶体定向吸附聚集, 从而避免 HMX 难以单独结晶细化的弊病。

### 2 实验方法

#### 2.1 仪器与材料

仪器: 自制溶剂/非溶剂结晶装置系统及相关后处理设备; 美国库尔特 LS 230 激光粒度分析仪, 德国

BrukerD8X 射线粉末衍射仪; 英国 LEO440 型扫描电镜; 美国 NOVA2000 型比表面积分析仪。

材料: HNS, HMX 均为工业级, 溶剂与分散剂均为 AR 级, 非溶剂为去离子水。

#### 2.2 HNS/HMX 同步细化结晶

将一定比例的 HNS/HMX 同时加入适量有机溶剂中加热溶解, 并于密封装置中喷射到含有分散剂的搅拌非溶剂中, 快速析出细小晶体, 经分离、洗涤、纯化、干燥得到 HNS/HMX 浅黄色超细混晶。

#### 2.3 性能表征

按 GJB 2178 2A GJB 772A - 97《炸药试验方法》中 601.1 撞击感度爆炸概率法和 602.1 摩擦感度。爆炸概率法, 测试 HNS/HMX 的机械感度; 按 GJB377 - 87《感度试验用升降法》测试炸药起爆阈值。起爆装置贮能电容量为  $0.22 \mu\text{F}$ , 放电周期为  $180 \mu\text{s}$ , 以电容充电电压为变量, 步长为 100 V, 以爆炸声音和雷管壳体破碎为发火判据, 并用 GJB377A《感度试验用数理统计方法》进行数据处理。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 HNS/HMX 料比的确定

在超细 HNS 中加入 HMX 旨在提高输出能量。但由于 HMX 的机械感度与热安定性均不如 HNS, 加之 HMX 结晶细化效果差, 比表面积仅能达到  $900 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[8]</sup>, 因此确定 HNS/HMX 中的 HMX 加入量, 必须确保混合药剂安全性能满足雷管要求, 同时也要考虑混合药剂应具有一定的比表面积, 使起爆感度与 HNS-IV 相当。因此初步选定混合药剂的料比为: HNS/HMX = 80/20 及 70/30 作为研究对象。

收稿日期: 2008-07-31; 修回日期: 2008-09-26

作者简介: 王平(1950 -), 男, 研究员, 主要从事含能材料细化与性能研究。

### 3.2 溶剂与非溶剂体系的选择

由于结晶细化后的 HMX 必须保持原有安定性好的  $\beta$  晶型,在选择混合炸药溶剂与非溶剂体系时,就必须同时考虑溶解度及 HMX 重结晶后晶型不变。为此选择可溶解两种炸药的溶剂,如二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮、 $\lambda$ -丁内酯和非溶剂体系,如乙腈、乙醇、水等进行重结晶实验,考察对 HMX 晶型及混合炸药细化效果的影响,最终确定了 DMSO/水的结晶体系。并进行 XRD 衍射分析,图 1 为 HNS/HMX 细化晶体的 XRD 衍射谱与  $\beta$ -HMX 标准谱对比。

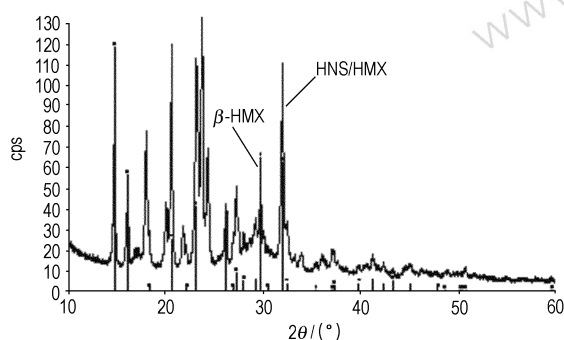


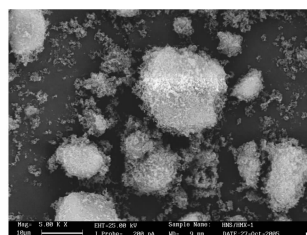
图 1  $\beta$ -HMX 和 HNS/HMX 的 XRD 衍射谱  
Fig. 1 XRD spectra of  $\beta$ -HMX and HNS/HMX

图中  $\beta$ -HMX 标准谱与 HNS/HMX 混晶衍射谱在对应峰位重合很好,表明混晶中的 HMX 仍为  $\beta$  晶型。

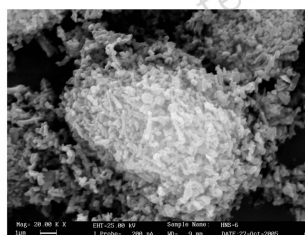
### 3.3 超细 HNS/HMX 颗粒状态表征

#### 3.3.1 比表面积

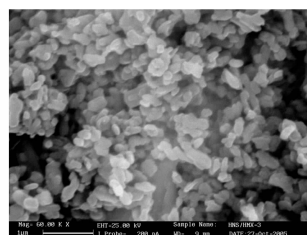
测试 HNS/HMX 细化晶体及 HNS-IV 在特定脱附条件下的比表面积( $S_{\text{BET}}$ ),并与此项目的 HNS-IV 美国军用标准<sup>[3]</sup>比较(见表 1)。



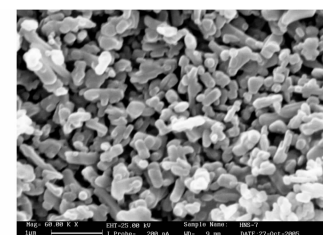
HNS/HMX (5000 ×)



HNS/HMX (20000 ×)



HNS/HMX (60000 ×)



HNS-IV (60000 ×)

图 2 晶粒的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photographs of crystal particles

### 3.4 机械感度

测试了相同工艺条件下制备的超细 HNS/HMX 混晶与 HNS-IV 的机械感度,并与普通颗粒的单质炸药感度<sup>[9]</sup>比较,结果见表 2。从表 2 看出,超细 HNS/HMX 混合晶体的感度,比所对应的普通单质炸药明显降低,这

表 1 实验样品的比表面积

| Table 1 Specific surface area of samples |   |                  |
|--|---|------------------|
| samples                                  | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | conditions       |
| HNS/HMX/(80/20)                          | 9.98  | 60 °C            |
| HNS/HMX/(70/30)                          | 9.56  | 1.5 h            |
| HNS-IV                                   | 14.25   | vacuum degassing |
| HNS-IV <sup>[3]</sup>                    | 10 - 15   | -                |

从表 1 结果看出,加入了 HMX 的 HNS/HMX 细化晶体,其比表面积比 HNS-IV 明显降低,并随着混晶中的 HMX 含量增加,比表面积呈下降趋势。可见,用普通重结晶法难以细化 HMX 的弊病在一定程度上也引起了 HNS/HMX 混晶比表面积下降。尽管如此,实验结果依然接近美国军用标准<sup>[3]</sup>规定的大多数冲击片雷管所用 HNS-IV 的比表面积( $10 \sim 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )下限。

#### 3.3.2 晶体形貌

鉴于用扫描电镜很难区分不同料比的 HNS/HMX 混晶形貌差异。实验只选择了 HNS/HMX (70/30) 混晶与纯 HNS-IV 进行比较,并采用 5000X ~ 60000X 放大,以便较清晰地观察到颗粒由小到大(或由远到近)的基本形貌与分布状态(见图 2)。

从 HNS/HMX 整体放大 5000X 的图 2a 与图 2b 局部放大 20000X 的数粒晶体团看出,大多数晶体呈现出包覆状态:若干细小粒子包覆在大晶体表层,包覆团粒度约在  $0.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$  范围,其余未包覆的微细晶粒则散落其间。从图 2c 中 HNS/HMX 晶粒团与图 2d 中纯 HNS-IV 晶粒同时放大 60000X 的照片分析判断,包覆在外层的应是 HNS 超微粒子,粒度约  $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$  左右,而被包覆的晶体内核则是 HMX,从而表明 HNS/HMX 结晶体系为包覆型混晶。

是由于超细炸药粒子表面原子数多,外层电子运动轨道大,容易进行热传导,在意外受热情况下,聚集的热量易从炸药内部传导出,不易形成局部爆炸热点。且超细炸药粒子分散性好,密度均匀,在受冲击载荷作用下,内部受力不易聚集到某一微小区域或将受力分散到整体

药剂中,因此超细炸药比普通颗粒炸药感度大幅度降低<sup>[10]</sup>。同时也看出,随着 HNS/HMX 混合晶体中 HMX 含量的增加,药剂的撞击感度与摩擦感度都在逐渐升高。这一点完全符合 HMX 感度高于 HNS 的特点。

表 2 HNS/HMX 与 HNS-IV 的机械感度

Table 2 Mechanical sensitivities of HNS/HMX and HNS-IV

| compositions    | impact sensitivity/% | friction sensitivity/% |
|-----------------|----------------------|------------------------|
| HNS - II        | 76                   | 100                    |
| HMX             | 80 - 100             | 100                    |
| HNS-IV          | 52                   | 14                     |
| HNS/HMX (80/20) | 76                   | 16                     |
| HNS/HMX (70/30) | 78                   | 19                     |

### 3.5 爆轰性能

利用 Kamlet 经验公式<sup>[11]</sup>计算 HNS/HMX 与 HNS-IV 在 90% 相对密度下的主要爆轰性能,结果见表 3。从表 3 看出,随着 HNS/HMX 混晶中 HMX 含量增加,药剂的爆速与爆压逐步增大。

表 3 HNS/HMX 与 HNS-IV 爆轰性能计算值

Table 3 Calculation results of detonation performance of HNS/HMX and HNS-IV

| compositions    | $D/m \cdot s^{-1}$ | $P_{CJ}/GPa$ |
|-----------------|--------------------|--------------|
| HNS-IV          | 6700               | 19.54        |
| HNS/HMX (80/20) | 7014               | 21.78        |
| HNS/HMX (70/30) | 7174               | 23.00        |

相同起爆条件下测试超细 HNS/HMX 及 HNS-IV 的起爆阈值,结果见表 4。试验结果表明:随着超细 HNS/HMX 中 HMX 含量的增加,起爆阈值逐渐升高。

表 4 HNS/HMX 和 HNS-IV 的起爆阈值

Table 4 Initiation thresholds of HNS/HMX and HNS-IV

| compositions    | voltage (50%)/kV | initiation energy/J |
|-----------------|------------------|---------------------|
| HNS-IV          | 2.11             | 0.49                |
| HNS/HMX (80/20) | 2.14             | 0.50                |
| HNS/HMX (70/30) | 2.30             | 0.58                |

## 4 结 论

(1) 扫描电镜观察判断: HNS/HMX 同步细化晶体

多为包覆型, HMX 晶体被 0.1 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  左右的 HNS 超微粒子所包覆,晶体包覆团粒度约在 0.4 ~ 2.5  $\mu\text{m}$  范围。XRD 分析证实:重结晶后的 HMX 依然为  $\beta$  型。

(2) 随着混合晶体中 HMX 含量的增加,超细 HNS/HMX 比表面积降低,机械感度与起爆阈值逐渐升高。

(3) 根据本研究的实验结果,在实际应用中,需要根据起爆系统对药剂输出能量及起爆能与安全性能的综合要求,确定合适的超细 HNS/HMX 料比。

### 参考文献:

- [1] Feairheller W R, Donaldson T A, Thorpe R. Recrystallization of HNS for the preparation of detonator grade explosive material [R]. DE88012862.
- [2] MIL-STD-1316D. Fuze design, safety criterion[S]. 1991.
- [3] MIL-E-82903. Explosive, HNS-IV[S]. 1994.
- [4] Harris S M, Klassen S E, Quinlin W T, et al. Hexanitrostilbene (HNS) development for modern slapper detonators [C] // 31th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2000.
- [5] Campos J, Duncombe R, Erkol S, et al. Explosive initiation by micro-slapper [C] // 33th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2002.
- [6] Chan May L, Bui-Dang. Low energy initiated explosive: USP 2000079030 [P].
- [7] 王晓峰, 郝仲璋. 炸药发展中的新技术 [J]. 火炸药学报, 2002 (4): 35 - 38.  
WANG Xiao-feng, HAO Zhong-zhang. New development of explosives technology [J]. *Explosives & Propellants*, 2002 (4): 35 - 38.
- [8] Raymond Thorpe, Faerheller W R. Development of process for reliable detonator grade very fine secondary explosive powders [R]. DE88-012863.
- [9] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及其相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [10] 刘志建. 超细材料与超细炸药技术 [J]. 火炸药, 1995 (4): 37 - 40.  
LIU Zhi-jian. Technology of superfine materials and superfine explosives [J]. *Explosives & Propellants*, 1995 (4): 37 - 40.
- [11] Kamlet M J, Jacobs S J. A simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *Chem J Phys*, 1968 (48): 23 - 35.

## Preparation and Performance of HNS/HMX Superfine Mischcrystal

WANG Ping, LIU Yong-gang, ZHANG Juan, YU Wei-fei, XIA Yun-xia

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Solvent/nonsolvent recrystallization method was used to prepare HNS/HMX mischcrystals in order to increase the energy output of HNS-IV, and its structure characterization and performance were studied in detail. Results show that  $\beta$ -HMX is surrounded by superfined HNS particles in the core. The specific surface area, impact sensitivity, friction sensitivity, and initiation energy of HNS-IV, superfined HNS/HMX (80/20) and superfined HNS/HMX (70/30) are as follows: 14.25  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 9.98  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 9.56  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 52%, 76%, 78%; 14%, 16%, 19%; 0.49 J, 0.50 J, 0.58 J respectively.

**Key words:** polymer chemistry; superfine HNS/HMX; mischcrystal; specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ); initiation energy