

文章编号: 1006-9941(2016)02-0155-06

HMX 在 γ -丁内酯中结晶介稳特性研究

李文鹏, 廖宁, 段晓惠, 程敏敏

(西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

摘要: 采用激光检测观察法测量了奥克托今(HMX)在 γ -丁内酯中的溶解度。运用最小二乘法根据 Apelblat 经验方程建立溶解度与温度的关系式。研究了饱和温度、搅拌速率及降温速率对介稳区宽度的影响。根据经典成核理论, 计算了受搅拌速率、降温速率影响的成核级数。结果表明, 在 HMX 的结晶过程中, 介稳区宽度随饱和温度和降温速率的升高而明显变宽, 随搅拌速率的增加逐渐变窄。受降温速率和搅拌速率影响的成核级数均与饱和温度有关。成核级数随饱和温度的升高逐渐变小。HMX 在 γ -丁内酯中适宜的冷却结晶条件为饱和温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 降温速率 0.1 ~ 0.2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 搅拌速率 400 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

关键词: 奥克托今(HMX); 结晶; 溶解度; 介稳区宽度; 成核级数

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.008

1 引言

奥克托今(HMX)是当前综合性能优良的单质猛炸药^[1], 主要用于弹头的装药, 也是复合推进剂的重要成分, 在炸药和火箭推进剂领域中占有重要地位^[2]。由于粗制炸药中通常含有大量晶体缺陷, 而这些缺陷(如位错、孪晶和空隙等)在爆炸时易形成热点^[3-4], 导致炸药的感度提高, 热稳定性降低, 对 HMX 的性能有很大的影响。因此, 为了制备高品质的 HMX 晶体, 人们通常采用重结晶技术来减少晶体缺陷, 控制晶体的形貌和粒径分布。

γ -丁内酯因其低毒性, 廉价, 且对 HMX 的溶解性能良好, 通常选其作为溶剂对 HMX 进行重结晶^[5]。在 HMX 的结晶过程中, 对结晶动力学的研究十分重要^[6]。结晶动力学过程包括成核和晶体生长, 成核是动力学过程中最关键的一步, 对晶体的生长有重要的控制作用, 它是由介稳区宽度决定的^[7]。此宽度宏观地表征了结晶操作条件(如降温速率和搅拌速率、溶液组成等)对成核过程的影响。在 HMX 的冷却结晶过程中, 要想获得粒度均一、缺陷较少的高品质晶体,

应尽量避免自发成核, 使溶质尽可能在晶种上堆积生长, 这就需要控制结晶过程在一定宽度的介稳区内进行。介稳区宽度是选择合适结晶过饱和度的依据, 其宽度越宽, 越有利于结晶过程的控制。由于介稳区宽度受多种因素的影响, 如饱和温度、搅拌速率、降温速率、有无杂质等, 人们一直在探索通过改变介稳区特征来优化晶体生长条件, 以期获得高品质的晶体。因此, 研究不同结晶操作条件对 HMX 介稳区性质的影响对改善其晶体品质有十分重要的意义。

近年来, 对结晶介稳区特性的研究主要集中在无机物及药物^[8-10]领域, 对于含能材料, 该方面的报道少且不系统。韵胜^[11]等人在超细球形低感度 HMX 的制备中提到了喷射压力对介稳区宽度的影响。黄明^[12]等研究了 RDX 在含水环己酮中的介稳区特性, 得到了温度和环己酮的含水量与 RDX 介稳区宽度的关系。江金金等^[13]通过目测法研究了高氯酸铵(AP)结晶介稳区的性质。2015 年, 徐其鹏等^[14]采用重结晶仪测试溶液的浊度和温度, 获得硝基胍在硝酸溶液中的介稳区宽度。以上研究均注重对介稳区特性的定性讨论, 缺乏系统深入的研究。目前, 关于 HMX 结晶介稳区的研究, 尚未见报导。因此, 本研究探讨了 HMX 在 γ -丁内酯中的饱和温度、搅拌速率和降温速率对介稳区宽度的影响规律, 得到了定量的关联式和各自的成核级数, 以及成核级数与温度的关系。所得结论可为 HMX 结晶条件的选择提供一定的理论支持。

收稿日期: 2015-03-31; 修回日期: 2015-05-03

基金项目: 国家自然科学基金资助(11176029)

作者简介: 李文鹏(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料结晶的研究。e-mail: 506313762@qq.com

通信联系人: 段晓惠(1970-), 女, 教授, 主要从事含能材料结晶等研究。e-mail: duanxiaohui@swust.edu.cn

2 实验部分

采用固液平衡理论所得的溶解度求解方法,在推演过程中作了许多理论假设,使得这些方法的预测精度不高。因此,有人提出了一些经验的或半经验的数学关联式^[15],其中常用的 Apelblat 方程为:

$$\ln s = b_0 + \frac{b_1}{T} + b_2 \ln T \quad (1)$$

式中, b_0 、 b_1 和 b_2 是方程的关联参数; T 为绝对温度, K。该式可对各种体系(极性或非极性溶质,单组份溶剂或混合溶剂)中的溶解度随温度的变化规律进行关联。

介稳区宽度是指物系的过饱和度曲线与溶解度曲线之间的距离,宽度往往采用极限过饱和度或极限过冷度来表示,分别为 Δc 和 ΔT 。由 Nyvlt 介稳区理论^[16]可知, Δc 和 ΔT 之间的关系为:

$$\Delta c = \left(\frac{dc}{dT} \right) \Delta T \quad (2)$$

式中, Δc 为溶液的最大过饱和度, $g \cdot mL^{-1}$; dc 为溶液的饱和质量浓度的变化值, $g \cdot mL^{-1}$; ΔT 为介稳区宽度的最大值,即最大过冷度, $^{\circ}C$ 。根据经典成核理论^[17],成核速率可表达为:

$$J = K_0 \Delta c^a N^n \quad (3)$$

式中, J 为成核速率, $g \cdot mL^{-1} \cdot s^{-1}$; K_0 为成核速度常数; N 为搅拌速度, $r \cdot min^{-1}$; a 为受降温速率影响的成核级数; n 为受搅拌速率影响的成核级数。

当过饱和度由冷却产生时,成核速度可表示为过饱和度的产生速度:

$$J = mv \quad (4)$$

式中, m 为溶液冷却 $1^{\circ}C$ 时每单位质量的溶液结晶出溶质晶体的质量, $kg \cdot m^{-3} \cdot ^{\circ}C^{-1}$; v 为降温速率, $^{\circ}C \cdot min^{-1}$; m 为结晶固体和溶液浓度变化的函数,可表达为:

$$m = \xi \left(\frac{dc}{dT} \right) \quad (5)$$

ξ 为物系常数。将式(2),(4),(5)代入(3)中,可得:

$$\xi \left(\frac{dc}{dT} \right) v = K_0 \left(\frac{dc}{dT} \right)^a N^n (\Delta T)^a \quad (6)$$

对等式两边取对数,得:

$$\ln v = K + a \ln \left(\frac{dc}{dT} \right) + n \ln N \quad (7)$$

其中 $K = (a-1) \ln \left(\frac{dc}{dT} \right) - \ln \xi + \ln K_0$

当取一定降温速率时,式(7)简化为:

$$\ln(\Delta T) = K - \frac{n}{a} \ln N \quad (8)$$

因此,当取一定的搅拌速度时,式(7)简化为:

$$\ln(\Delta T) = K + \frac{1}{a} \ln v \quad (9)$$

$\ln v$ 、 $\ln N$ 分别对 $\ln(\Delta T)$ 作图,均可得一直线,由直线的斜率可以计算出成核级数 a 和 n , a 、 n 之和为总的成核级数。

成核级数主要反映了溶液中成核的难易程度,其值越大则表示单位时间内产生的晶核数目越多;其值越小,则表示单位时间内产生的晶核数目越少。在实际的结晶过程中,若成核级数很大,晶核会爆发式产生,在诱导期出现后大量消耗溶质从而减小溶液的过饱和度,使溶液的过饱和度迅速减小,体系进入到稳定区,导致晶体的生长速度降低,生成大量细小的晶粒,同时伴随大量的缺陷产生,不利于高质量晶体的产生。

3 实验部分

3.1 试剂及原料

HMX 由中国工程物理研究院化工材料研究所提供; γ -丁内酯购于成都科龙化工试剂厂,分析纯。

3.2 实验装置图

实验装置由夹套式玻璃结晶器、激光发射器、激光检测系统、CXDC-0506 恒温水浴槽(降温速率范围 $0 \sim 1^{\circ}C \cdot min^{-1}$)、磁力搅拌器。其中,激光检测系统包含激光接受窗口和信号显示器。

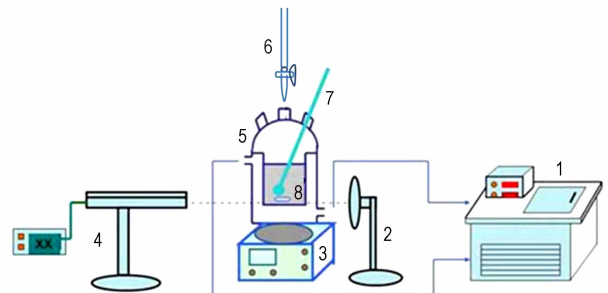


图1 实验装置图

1—恒温水槽, 2—激光接收器, 3—磁力搅拌器, 4—激光发射器, 5—夹套结晶器, 6—滴定管, 7—温度计, 8—搅拌子

Fig. 1 Schematic of experiment setup

1—thermostat, 2—laser receiver, 3—magnetic stirrer, 4—laser generator, 5—double-jacket crystallizer, 6—burette, 7—thermometer, 8—stirrer

3.3 溶解度的测定

量取 89 mL (约 100 g) 的 γ -丁内酯放入夹套结晶器中,开启激光发射器,调整接收器的位置,使光束能

进入激光器接收窗口,开启恒温槽和搅拌装置,搅拌速率 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。向 γ -丁内酯溶液中加入稍微过量的 HMX,10 min 以后,观察激光接收器的读数变化。利用滴定管向结晶器中加入 γ -丁内酯,注意激光示数器的读数变化,当激光接收器的读数不再变化时,停止加入 γ -丁内酯,记录加入 γ -丁内酯体积,将其单位换算为质量(g)。实验测定了 $20 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的 HMX 的溶解度,测量结果见表 1。

3.4 介稳区宽度的测定

(1) 根据测量的 HMX 溶解度数据,在夹套结晶器中,配制不同温度下 ($20 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$) HMX 在 γ -丁内酯中的饱和溶液,并在高于溶解温度 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 30 min,确保 HMX 全部溶解,观察并记录信号窗口激光强度读数。

(2) 设定搅拌速率为 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,降温速率 $0.2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,在不同饱和温度下进行冷却结晶,待激光器示数开始变化时,记录恒温槽上显示的温度和经历的时间,讨论饱和温度对介稳区宽度的影响。

(3) 重复步骤(1),以 $0.2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率冷却,测定搅拌速率在 100, 250, 400, 550, $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的介稳区宽度,讨论搅拌速率对介稳区宽度的影响。

(4) 重复步骤(1),将搅拌速率设定为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,以 $0.1, 0.2, 0.5, 0.75 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 4 种不同降温速率对 HMX 溶液冷却,待激光器示数开始变化时,记录下恒温槽上显示的温度以及经历的时间,讨论降温速率对介稳区宽度的影响。

4 结果与讨论

4.1 HMX 在 γ -丁内酯中的溶解度

采用激光法测定了不同温度下 HMX 在 γ -丁内酯的溶解度,并与文献[18]结果进行比较,数据列于表 1。

根据表 1 中的溶解度实验值,通过最小二乘法与经验方程(1)关联起来,通过多元线性最小二乘法拟合得到 HMX 在 γ -丁内酯的 Alpelblat 经验方程的参数 b_0, b_1, b_2 代入式(1),得到 HMX 在 γ -丁内酯中溶解度对温度的关系式:

$$\ln s = -112.91 + \frac{4189.45}{T} + 17.58 \ln T \quad (10)$$

对经验方程(10)的准确性利用公式(11)进行评估,根据其均方根偏差(RMSD)值的大小进行判定。

$$\text{RMSD} = \left[\frac{1}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} (s_{\text{cal}i} - s_{\text{exp}i})^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

式中, N_i 为实验次数, s_{cal} 为溶解度计算值, s_{exp} 为实验值。计算得到方程(10)的 RMSD 值为 1.995×10^{-3} , 说明拟合所得的经验方程准确性较高。

从表 1 可以看出, HMX 溶解度的实验值与文献值比较接近, 相对偏差绝对值均小于 10%, 表明利用激光法测定的溶解度数据较为准确。

表 1 HMX 在 γ -丁内酯中的溶解度数据及与文献值的比较

Table 1 Comparison of the test valus with literature ones of HMX solubility

T/ $^\circ\text{C}$	s(g/100g)			relative deviation (RD)/%
	experimental values (s_{exp})	calculated values (s_{cal})	reported values (s_{rep})	
20	10.89	10.22	10.63	2.44
30	12.25	11.59	11.97	2.34
40	13.36	13.29	13.49	0.96
50	16.14	15.36	15.39	4.87
60	18.85	17.92	17.71	6.44
70	21.12	21.00	20.52	2.92
80	25.39	24.79	23.94	6.06
90	30.81	29.37	28.12	9.57

Note: $RD = \left| \frac{s_{\text{exp}} - s_{\text{rep}}}{s_{\text{rep}}} \right| \times 100\%$

4.2 饱和温度对介稳区宽度的影响

HMX 在 γ -丁内酯中的介稳区宽度随饱和温度的变化曲线见图 2。由图 2 可以看出,介稳区宽度 ΔT 随着温度的升高而变宽。由于 HMX 的成核主要是分子间的碰撞,通过局部尺寸的扰动克服成核能垒而聚集成晶坯,当晶坯达到足够尺寸便形成临界核。温度升高会导致 HMX 分子成核能垒升高,不易成核。在实际的操作过程中,不宜在过高或过低的温度下进行结晶。过高会导致增大 HMX 的溶解度,造成 HMX 在溶液中残留过多;过低时,需要将溶液冷却至 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,增加额外动力成本。因此,综合考虑选取在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 左

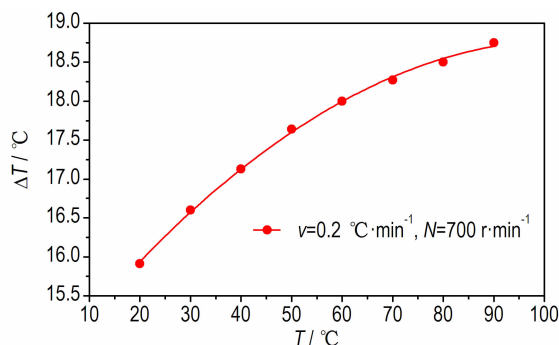


图 2 不同饱和温度下 HMX 结晶介稳区宽度的变化曲线

Fig. 2 The varying curve of the metastable zone width of HMX crystallization at different saturation temperatures

右配制 HMX 的饱和溶液进行冷却结晶。

4.3 搅拌速率对介稳区宽度的影响

不同搅拌速率下, HMX 结晶过程的介稳区宽度变化曲线见图 3。从图 3 可以得出: 介稳区宽度随搅拌速率的增加而略微变窄。其原因是搅拌速率增加, 传质速率增大, 导致分子间的碰撞几率增大。同时由于传热速率也增大, 有利于体系中热量的扩散, 从而增大过饱和度, 使结晶成核的时间提前。当搅拌速率大于 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 介稳区的变化逐渐变缓。过高的搅拌速率不仅消耗动力成本, 而且造成晶体与器壁、晶体与晶体间的碰撞几率增加, 导致晶体的破碎, 使二次成核速率增加, 进一步使介稳区宽度变窄。搅拌速率太低, 不利于传质传热。当搅拌速率在 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右时, 此时介稳区的变化较为平缓, 且溶液循环较好, 对于晶核的长大有利。

结合式(8)推导出搅拌速率与介稳区宽度的关系式, 可计算出受搅拌速率影响的成核级数 n , 拟合结果见图 4。

从图 4 可以看出, 在不同的饱和温度下, $\ln N$ 与 $\ln(\Delta T)$ 之间均呈线性关系, 且直线斜率不相等。表明成核级数与饱和温度相关。所得的拟合表达式为:

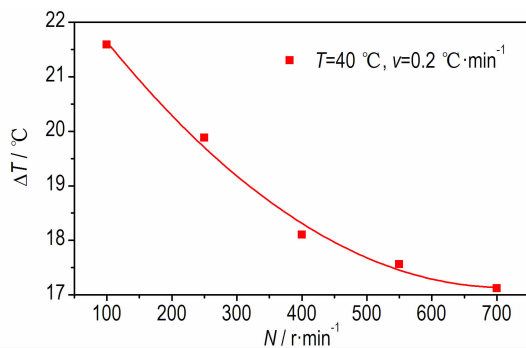


图 3 搅拌速率对介稳区宽度的影响

Fig. 3 Effect of stirring speed on the metastable zone width

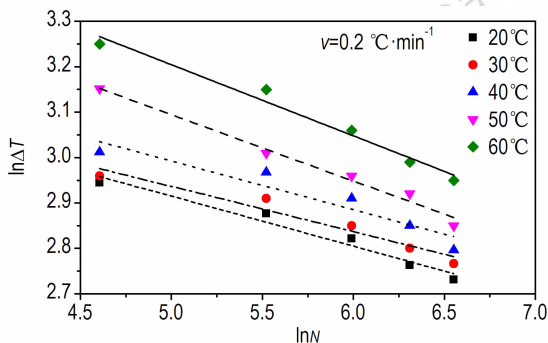


图 4 搅拌速率与介稳区宽度拟合关系曲线

Fig. 4 Fitting curves of the stirring speed and metastable zone width

$$T=20 \text{ } ^\circ\text{C}: \ln(\Delta T)=3.462-0.112(\ln N) \quad n=1.46$$

$$T=30 \text{ } ^\circ\text{C}: \ln(\Delta T)=3.431-0.091(\ln N) \quad n=1.10$$

$$T=40 \text{ } ^\circ\text{C}: \ln(\Delta T)=3.520-0.112(\ln N) \quad n=1.00 \quad (12)$$

$$T=50 \text{ } ^\circ\text{C}: \ln(\Delta T)=3.827-0.124(\ln N) \quad n=0.93$$

$$T=60 \text{ } ^\circ\text{C}: \ln(\Delta T)=3.981-0.130(\ln N) \quad n=0.90$$

从拟合的(12)式中可以得出, 受搅拌速率影响的成核级数随温度的升高而减小, 成核级数越小, 表明越不易成核。

4.4 降温速率对介稳区宽度影响

不同降温速率下 HMX 在 γ -丁内酯中的介稳区宽度的变化曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出, 当饱和温度和搅拌速率一定时, 介稳区宽度随着降温速率的增加而变宽。这是因为 HMX 晶核从形成到能够被检测识别之间有一段时间, 这段时间称为诱导期。在诱导期内, 溶液仍在持续降温, 因此降温速率越大, 最终溶液的温度降低得越多。

根据方程(9), 将 $\ln v$ 与 $\ln \Delta T$ 作图, 可得图 6。从图 6 中可以看出拟合得到的为直线, 直线的斜率即为成核级数 a 的倒数。

所得的拟合表达式为:

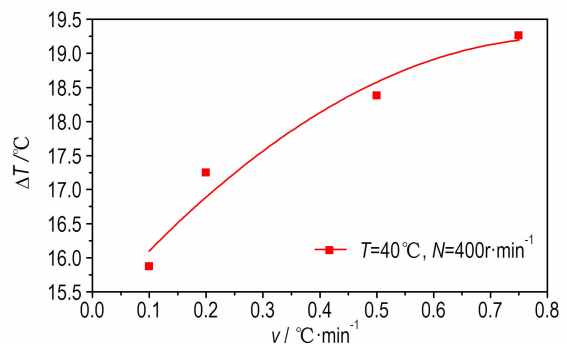


图 5 降温速率对介稳区宽度的影响

Fig. 5 Effect of cooling rate on the metastable zone width

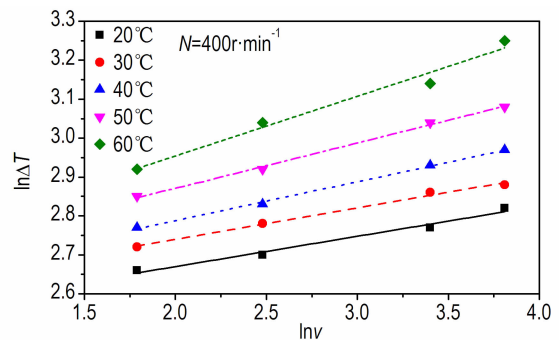


图 6 降温速率对与介稳区宽度拟合关系曲线

Fig. 6 Fitting curves of the cooling rate and metastable zone width

$$\begin{aligned}
 T=20\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln\Delta T &= 0.075\ln v + 2.537 \quad a=13.33 \\
 T=30\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln\Delta T &= 0.082\ln v + 2.568 \quad a=12.23 \\
 T=40\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln\Delta T &= 0.109\ln v + 2.580 \quad a=9.17 \\
 T=50\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln\Delta T &= 0.129\ln v + 2.620 \quad a=7.75 \\
 T=60\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln\Delta T &= 0.144\ln v + 2.677 \quad a=6.99
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

从拟合式(13)可以看出,受降温速率影响的成核级数 a 随温度升高而减小。成核级数越小,成核越困难。

降温速率在冷却结晶过程中占有控制性地位,它是产生过饱和度的重要操作条件,对结晶动力学以及晶体粒度的分布有明显的影响。若降温速率过高,在短时间内会形成较高的过饱和度,导致成核数量增多。大量晶核的形成会消耗过多的溶质,进而影响晶体的生长,不利于高品质晶体的结晶。合理控制降温速率,使溶液中的溶质能及时附着在晶核上,有利于体系维持平稳的过饱和度,得到颗粒均匀、粗大的产品。

在前文中,确定了适宜的饱和温度和搅拌速率,为了讨论不同降温速率对结晶产品的影响,选定在饱和温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌速率为 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,以不同的降温速率对 HMX 的 γ -丁内酯溶液进行冷却结晶,对所得 HMX 晶体利用扫描电镜(SEM)进行表征,结果如图 7 所示。从图 7 中可看出,降温速率对结晶产品的形貌和粒度影响较大。降温速率低,晶体的平均粒径大。这是因为低的降温速率,溶液中过饱和度的变化较为缓慢,不会在短时间内爆发成核导致消耗过多的溶质,有利于晶体的生长,HMX 的结晶产品颗粒尺寸增大。因此,对于 HMX 的冷却结晶过程,应当选择低的降温速率, $0.1\sim 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 较为适宜。

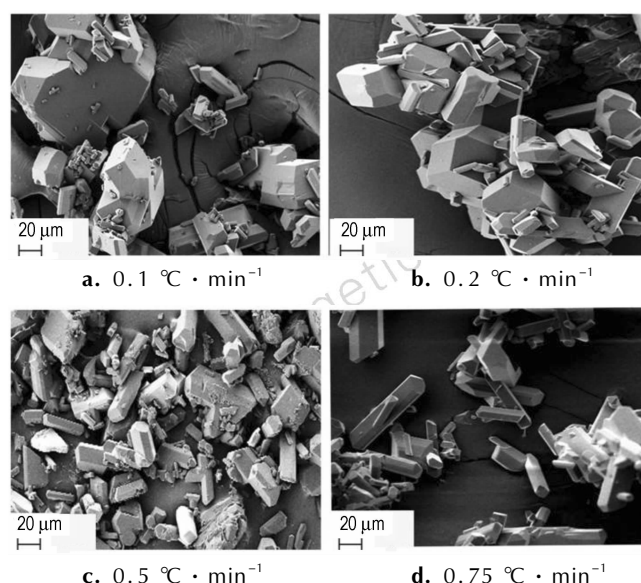


图 7 不同降温速率下 HMX 晶体的 SEM 图

Fig.7 SEM images of HMX crystal at different cooling rates

5 结 论

(1)用激光法测定了 HMX 在溶剂 γ -丁内酯中的溶解度,溶解度数据与文献值相差小于 10%,表明了测试数据较为准确。采用 Apelblat 经验方程通过最小二乘法对溶解度数据进行拟合,利用均方根偏差衡量了拟合方程的准确性,均方根偏差(RMSD)值很小,为 1.995×10^{-3} ,说明拟合结果较为准确。

(2)测定了 HMX 在 γ -丁内酯中冷却结晶过程的介稳区宽度,结果表明,介稳区宽度随着温度的升高而变宽,随搅拌速率的增加而变窄,随降温速率的增加而变宽。对于 HMX 在 γ -丁内酯中的冷却结晶过程,宜在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌速率维持在 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右,降温速率在 $0.1\sim 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下进行。

(3)采用经典成核理论,对不同降温速率、不同搅拌速率下的所得的介稳区数据进行拟合,得到不同饱和温度下的拟合表达式。通过拟合的表达式计算出了受搅拌速率和降温速率影响的成核级数,结果表明:受搅拌速率和降温速率影响的成核级数均随着饱和温度的升高而减小。

参考文献:

- [1] 任务正,王泽山. 火炸药理论与实践[M]. 北京:中国北方化学工业总公司,2001:240-241.
- [2] Borne L, Beaucamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation[C]//12th Symposium (International) on Detonation, San Diego, California, USA, 2002: 11-16.
- [3] Elban W, Armstrong R, Yoo K, et al. X-ray reflection topographic study of growth defect and microindentation strain fields in an RDX explosive crystal[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(4): 1273-1280.
- [4] Liu Y, Wang J K, Wei H Y. Determination of crystallization kinetics in solution[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 271(1): 238-244
- [5] Svensson L, Nyqvist J O, Westling L. Crystallization of HMX from γ -butyrolactone[J]. *Journal of hazardous materials*, 1986, 13(1): 103-108.
- [6] Cao X, Duan X, Pei C. Study on crystallization kinetics and the crystal internal defects of HMX[J]. *Crystal Research and Technology*, 2013, 48(1): 29-37.
- [7] Ulrich J, Stregge C. Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237: 2130-2135.
- [8] Mersmann A, Bartosch K. How to predict the metastable zone width[J]. *Journal of crystal growth*, 1998, 183(1): 240-250.
- [9] 孙长贵,沈国良,徐维勤,等. 硼砂水溶液介稳区性质的研究[J]. *化工学报*, 1991, 42(2): 171-177.

SUN Chang-gui, SHEN Guo-liang, XUN Wei-qin, et al. Study on metastable zone property of borax aqueous solution[J]. *Jour-*

- nal of Chemical Engineering*, 1991, 42(2): 171-177.
- [10] 孔艳萍. 硫酸钙介稳区性质研究[D]. 湖北: 武汉科技大学, 2010.
KONG Yan-ping. Study on metastable zone property of Calcium sulfate[D]. Hubei: Wuhan University of Science and Technology, 2010.
- [11] 韵胜, 刘玉存, 于雁武, 等. 超细微球形低感度 HMX 的制备[J]. 含能材料, 2011, 19(3): 305-309.
YUN Sheng, LIU Yu-cun, YU Yan-wu, et al. Preparation of microspherical and desensitized HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 305-309.
- [12] 黄明, 马军, 阎冠云, 等. 含水环己酮中 RDX 的结晶介稳特性[J]. 含能材料, 2013, 20(6): 669-673.
HUANG Ming, MA Jun, YAN Guan-yun, et al. Crystallization meta-stable characteristics of RDX in water-containing cyclohexanone[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 20(6): 669-673.
- [13] 江金金. 高氯酸铵结晶介稳区的测定及粒度调控工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
JIANG Jin-jin. Research on crystallization metastable zone of ammonium perchlorate[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [14] 徐其鹏, 罗志龙, 邹高兴, 等. 硝基胍结晶过程介稳区宽度研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 22-25.
XU Qi-peng, LUO Zhi-long, ZHOU Gao-xing, et al. Study on the metastable zone of nitroguanidine in crystallization process[J]. *Chinese Journal of explosives & propellants*. 2015, 38(1): 22-25.
- [15] Davey R J, Mullin J.W. The effect of ionic impurities on the growth of ADP crystals[M]. Mutlin J.W. *Industrial Crystallization*. (NY) London and New York: Plenum Press, 1976: 245.
- [16] Nyvlt J, Rychly R, Gottfried J, et al. Metastable zone width of some aqueous solutions[J]. *Journal of Crystal growth*, 1970(6): 151-162.
- [17] Nyvlt J. Kinetics of nucleation in solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1968(3-4): 377-383.
- [18] 林鹤, 朱顺官, 李洪珍, 等. 聚焦光束反射测定 HMX 溶解度及关联[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 601-604.
LIN He, ZHU Shun-guan, LI Hong-zhen, et al. Determination and correlation of HMX solubility by FBRM[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 601-604.

Study on Metastable Zone of HMX in γ -Butyrolactone

LI Wen-peng, LIAO Ning, DUAN Xiao-hui, CHENG Min-min

(Southwest University of Science and Technology, State Key Laboratory Cultivation Base of Nonmetal Composites and Functional Materials, Mianyang 621010)

Abstract: The laser-monitoring observation method was used to measure the solubility of Octogen(HMX) in γ -butyrolactone. The relation of the solubility vs temperature were established according to Apelblat empirical equation by the linear least squares method. The effects of saturation temperature, stirring speed and cooling rate on metastable zone width were explored. The nucleation series effected by cooling rate and stirring speed were calculated based on the classical nucleation theory. The results show that in the crystallization process of HMX, the metastable zone width significantly broadens with the increase of saturation temperature and cooling rate and narrows with the increase of stirring speed. The nucleation series effected by colling rate and stirring speed are related to the saturation temperature. The nucleation series gradually become smaller with the increase of saturation temperature. Appropriate cooling crystallization conditions of HMX in γ -butyrolactone are the saturation temperature of 40 °C, cooling rate of 0.1-0.2 °C · min⁻¹ and stirring speed of 400 r · min⁻¹.

Key words: Octogen(HMX); crystallization; solubility; metastable zone width; nucleation series

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.008