

文章编号: 1006-9941(2007)05-0474-04

切片电镜方法对炸药粒子内部结构的研究

郁卫飞¹, 黄辉¹, 商遥², 李伟¹, 程克梅¹, 聂福德¹, 曾贵玉¹, 黄明¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900;

2. 防化指挥工程学院军事化学教研室, 北京 102205)

摘要: 将炸药粒子用树脂包埋固定,切片,然后溶解脱除包埋剂,并对其进行电镜检测,研究了炸药重结晶粒子的内部结构。探讨了类球形 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)粒子的生长方式;研究了 γ -丁内酯、环己酮和丙酮等三种溶剂重结晶 RDX 粒子内部均存在的裂纹、孔洞等微缺陷,比较了三种重结晶粒子内部结构的规整性;制备了两种膨化硝酸铵粒子的切片,电镜测试表明质量较好的膨化硝酸铵样品晶粒内部存在着非常多的孔洞,呈蜂窝状,多数孔洞的孔径小于 10 μm ,而参照样内部孔洞数量较少,孔径在数微米至十几微米之间。

关键词: 分析化学;炸药;重结晶;切片;扫描电镜;3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO);RDX;膨化硝酸铵

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

1 引言

切片-显微镜观测是医学检查中较为常见的方法,生物组织经过预处理、高分子材料包埋固定、切片、溶解脱除包埋剂、后处理、显微镜观测等环节,可以获得组织中是否存在病变区域,以及病变性质和程度等信息^[1]。根据检测倍数的要求,可能选用数十倍的光学显微镜乃至数十万倍的电子显微镜,操作过程也需要作出大量的对应性调整。

在对金属材料微裂纹衍生成长的透射电镜研究等工作中,常以离子沉积等方式进行样品包埋固定,并经切片、减薄后得到适合于透射电镜的切片^[2-4]。

本文对几种炸药粒子进行切片制样和扫描电镜检测,观测到了炸药粒子的内部结构。

2 实验

2.1 主要样品和仪器

样品: 重结晶 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)粒子、重结晶环三甲撑三硝酸胺(RDX)粒子、重结晶硝酸铵粒子,均为自制;618环氧树脂,市售。

仪器: 切片机(Micron HM型),扫描电镜(KYKY2800型)。

2.2 切片制备

实验选用的炸药粒子粒径在数十微米至数百微米

之间,实验选用与炸药相容性好的 618 环氧树脂作包埋剂,对重结晶粒子进行包埋固化,调节切片机进刀深度,控制切片厚度在 3 ~ 5 μm 之间,将包埋切片浸泡在溶剂中数分钟,获得表面树脂被溶解干净了的粒子切片,作为样品,送扫描电镜检测。

3 实验结果与讨论

3.1 NTO 重结晶粒子的切片检测

NTO 是一种能量接近 RDX,感度接近 TATB 的高能低感炸药^[5-7]。从合成反应得到的 NTO 呈典型的棒状结构,其长径比约为 3 : 1,不利于浇铸。采用 NMP-水混合溶剂重结晶的方法^[8,9]可以得到近似球形、较为密实的 NTO 晶粒,有利于改善其流散性和成型性能。

对重结晶 NTO 粒子进行了切片检测,图 1 给出了其表面和切片的电镜照片,可以看出,样品颗粒接近球形,长径比在 1.1 ~ 1.3 之间,粒径约 200 μm 左右,粒子表面规整密实。从切片可以看出粒子内部为大量近似针状或棒状的细长微粒,从中心呈放射状向外。从这种内部结构来推测类球形粒子的生长过程,以早期晶核为中心,向外放射状地生长,这符合球形粒子典型生长方式^[10]。这些直径仅数微米的棒状细长微粒相互之间团聚非常紧密,所得类球形粒子的密度为 1.927 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,与 NTO 晶体密度 1.93 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 非常接近^[11]。

3.2 RDX 重结晶粒子的切片检测

RDX 是当前最重要的高威力炸药之一,广泛应用于雷管、导爆索、传爆药柱、推进剂及以其为主体药的

收稿日期: 2006-07-10; 修回日期: 2006-10-17

基金项目: 中国工程物理研究院重大基金(2004z0503)和中国工程物理研究院科学基金(20040541)资助项目

作者简介: 郁卫飞(1970 -),男,副研,从事含能材料化学研究。

e-mail: yuwf_1988@sohu.com

A、B、C 系列混合炸药^[12]。

图 2 给出了三种溶剂重结晶 RDX 粒子切片的电镜照片,从丙酮重结晶 RDX 的切片来看,既有内部较为密实的粒子如图 2a,也有内含裂缝的粒子如图 2b 和内含孔洞的粒子如图 2c。从环己酮重结晶 RDX 粒子切片来看,类似地也存在内部较为密实的粒子如图 2d,内含微裂纹的粒子如图 2e 和内含孔洞的粒子如图 2f。而 γ -丁内酯重结晶 RDX 粒子切片中,也观测到了内部较为密实的粒子如图 2g,内含贯穿裂缝的粒子如图 2h 和内含微小孔洞的粒子如图 2i。

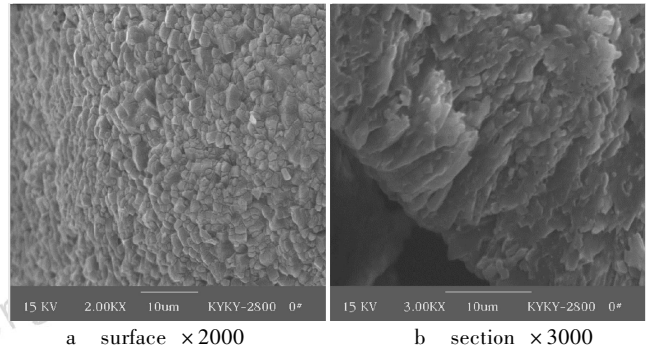


图 1 类球形 NTO 粒子的 SEM

Fig. 1 SEM photographs of NTO spheroidic particles

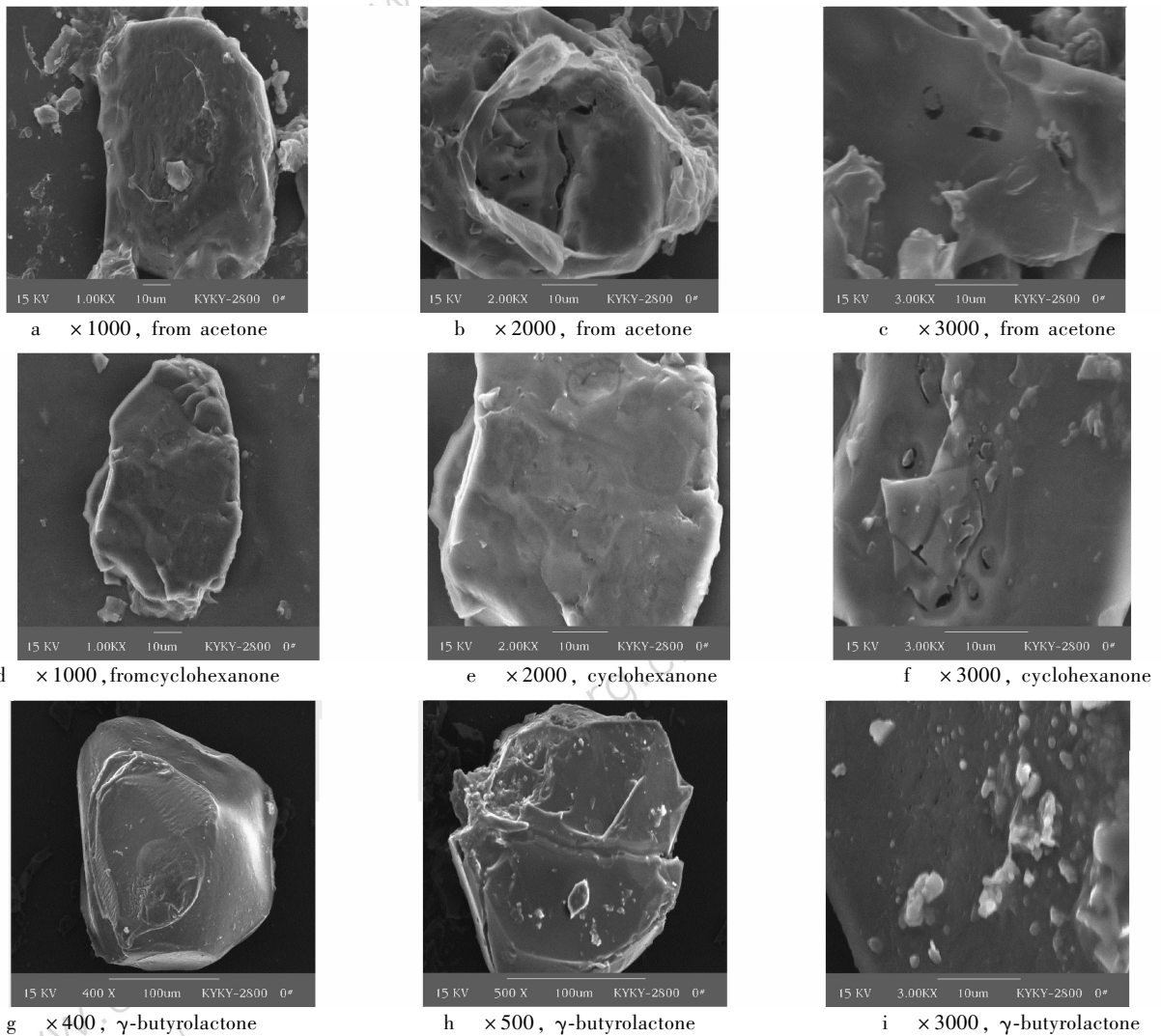


图 2 重结晶 RDX 粒子切片的 SEM

Fig. 2 Section SEM photographs of recrystallized RDX

三种重结晶 RDX 粒子内部结构中存在着不同程度的结晶完整性缺陷,如裂纹和孔洞。丙酮重结晶样品的孔洞和裂纹均较大,环己酮重结晶样品裂纹稍小,孔洞相当, γ -丁内酯重结晶样品的孔洞最小,孔径仅约

200 ~ 300 nm,其尺度较大的裂缝与其说是晶粒内部结构的断裂,不如说是孪晶之间的间隙。综合电镜图中的孔洞、裂纹以及切面的其它细节,可将这三个重结晶 RDX 粒子按内部结构规整性从好到差的顺序排列为:

γ -丁内酯重结晶 RDX、环己酮重结晶 RDX、丙酮重结晶 RDX。这与文献[13]对 RDX 重结晶技术的研究结果相符,大致表明了不同溶剂对重结晶 RDX 粒子内部结晶完整性的影响。

3.3 膨化硝铵重结晶粒子的切片检测

膨化硝铵具有轻质、疏松、多孔的特点,其粒子内部含有大量微气泡和颗粒表面的歧化粗糙化使得膨化硝铵具有自敏化的特性^[14]。用切片-扫描电镜方法测试两种膨化硝铵颗粒(见图3),较为直观地观测到了膨化硝铵内部的微观结构。

质量较好的膨化硝铵样品如图3a和3b所示,可以看出,晶粒内部孔洞非常多,呈蜂窝状,多数孔的孔径小于10 μm ,测得其比表面积为 $0.6259 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。对照样品的切片电镜如图3c和3d,可以看出,晶粒内部孔洞数量较少,孔径约为数微米至十几微米之间,测得其比表面积为 $0.1702 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。可以看出,图3a样品的膨化效果较好。

3.4 切片电镜方法的讨论

影响切片-电镜检测质量的因素较多。在包埋剂的选择方面,应考虑包埋剂固化后黏度低,韧度适中,与样品材料的性能大体匹配,以便于获得厚度均匀、平整的切片。金属材料 and 生物组织的硬度和韧性等指标完全不同于炸药材料,试验表明其包埋剂也不适合于包埋炸药材料。本文对与炸药材料相容性良好的几种高分子材料进行了试用,结果表明,环氧树脂适合用作炸药粒子包埋剂。针对高分子材料的特点,有时还需要采用冰箱冷冻或烘箱加热等方法,对包埋块的硬度和韧性予以微调。

切片操作中的参数也会影响切片质量。如刀片的角度调整不到位易导致切片厚度不均匀,刀刃不够锋利或包埋块过软易形成跳片,刀刃一端不锐利会使切片弯曲,未充分溶解的包埋剂会遮盖切片表面结构的真实细节^[15]。

对切片-扫描电镜测试方法而言,有必要深入研究切片过程的切割力、切割速度等参数及其对晶格精细结构的作用。适当的作用力和作用方式可以获得真实的切面,而不适当的作用力则有可能对垂直于切面方向的晶格造成损伤。比如图2e和2f中数十纳米至数百纳米宽度的微细裂纹,依据现有实验过程我们倾向性地判定其为粒子内部结构的原有裂纹,但也有可能是粒子内部应力集中部位、晶格畸变或微损伤等在切割力作用下衍变所致。

3.5 切片电镜方法的进一步应用

切片电镜方法可以探知炸药粒子的内部结构,对炸药粒子重结晶技术研究具有一定的指导作用。同时,也可为微纳米结构对炸药热点和感度的影响,微纳米结构对爆轰波阵面和爆轰性能的影响等前沿性研究工作提供有益的帮助,为炸药粒子敏化/钝化技术、粒子性能设计等应用性研究^[16-18]起到一定的支撑作用。

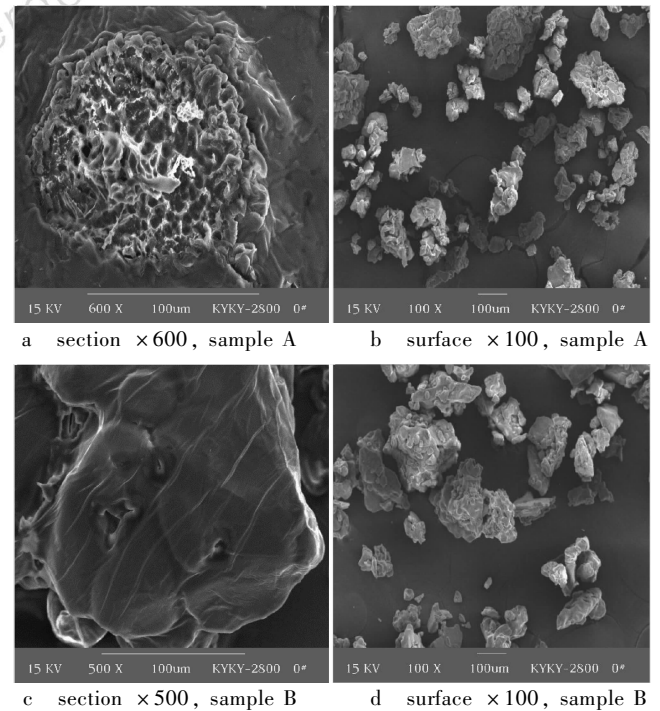


图3 膨化硝铵粒子的 SEM

Fig.3 Section SEM photographs of expanded ammonium nitrate

4 结论

(1) 采用切片-扫描电镜测试的方法获得了重结晶类球形 NTO 粒子的内部结构信息,并据此解释了类球形 NTO 粒子的生长方式。

(2) 采用切片-扫描电镜测试的方法获得了三种溶剂重结晶 RDX 粒子的内部结构信息,发现 RDX 重结晶后晶粒内部仍存在裂纹、孔洞等缺陷。按晶粒内部结构规整性从好到差的顺序可将三种重结晶样品排列为: γ -丁内酯重结晶 RDX、环己酮重结晶 RDX、丙酮重结晶 RDX。

(3) 采用切片-扫描电镜测试的方法获得了两种膨化硝铵粒子的内部结构信息,发现质量较好的膨化硝铵样品晶粒内部存在着非常多的孔洞,呈蜂窝状,多数孔洞的孔径小于10 μm ,且比表面积较大;而对照样品晶粒内部孔洞数量较少,孔径约为数微米至十几微米,且比表面积较小。

(4) 采用切片-扫描电镜观测的方法较为直观地反映出了炸药粒子内部微米级的裂纹、孔洞等缺陷信息,并对粒子表面形貌信息起到印证和补充作用,对重结晶粒子的质量评价和重结晶条件设计验证起到重要作用。但有关切割作用力对切面晶格作用的精细情形,还有待深入分析研究。

参考文献:

- [1] 周萍. 618 环氧树脂平板在免疫电镜包埋中的应用[J]. 第三军医大学学报,1999,11: 791.
ZHOU Ping. Use of 618 Epon plate in embedding of immune electromicroscopy[J]. *Acta Academiae Medicinae Militaris Tertiae*, 1999, 11: 791.
- [2] 方克明,邹兴,苏继灵. 纳米材料的透射电镜表征[J]. 现代科学仪器,2003,2: 15-17.
FANG Ke-ming,ZOU Xing,SU Ji-ling. The characterization of nano-materials by transmission electron microscope[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2003, 2: 15-17.
- [3] 李红旗,陈奇志,褚武扬. 不锈钢微裂纹形核扩展的 TEM 原位观察[J]. 金属学报,1996,32(11): 1159-1164.
LI Hong-qi,CHEN Qi-zhi,CHU Wu-yang. In situ TEM observation of nucleating and propagating of microcracks in stainless steel under tension[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1996, 32(11): 1159-1164.
- [4] 方克明,白元强. 铸铁中开花状石墨的微观结构[J]. 北京科技大学学报,1998,20(2): 152-155.
FANG Ke-ming, BAI Yuan-qiang. Microstructure of the exploded graphites in cast iron[J]. *Journal of university of Science and Technology Beijing*, 1998, 20(2): 152-155.
- [5] Becuwe A, Delclos A. Low-sensitivity explosive compounds for low vulnerability warheads [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1993, 18(1): 1-10.
- [6] Lee K Y, Coburn M D. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one: A less sensitive explosive[R]. Los Alamos Nat. Lab. Report LA-10302-MS, NTIS: DE86009787.
- [7] Lamy P F et al. Air senior national representative long term technology project on insensitive high explosives (IHEs) [A]. The 27th International Annual Conference of ICT[C], 1996.
- [8] 郁卫飞,聂福德,黄辉,等. 类球形 NTO 的制备及其表征[J]. 含能材料,2005(增刊): 4-6.
YU Wei-fei, NIE Fu-de, HUANG Hui. Preparation and characterization of NTO spherical crystals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13 (Suppl): 4-6.
- [9] 郁卫飞,聂福德,黄辉,等. NTO 球形化粒子的结构与形貌[J]. 化学研究与应用,2006,18(3): 324-326.
YU Wei-fei, NIE Fu-de, HUANG Hui. Morphology and structure of NTO spherulitic crystals [J]. *Chemical Research and Application*, 2006, 18 (3): 324-326.
- [10] Matsuno T, Koishi M. Spherulitic crystal growth of $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in gel[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 71(1): 263-268.
- [11] Kwang-Joo Kim. Spherulitic crystallization of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one in water + N-methyl-2-pyrrolidone [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 208(1): 569-578.
- [12] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学(上册)[M]. 北京:国防工业出版社,1981.
SUN Rong-kang, REN Te-sheng, GAO Huai-lin. The Chemistry and the Technology of High Explosives (Vol. 1) [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1981.
- [13] 余咸早,司马天龙,孙宽德. 不同溶剂中黑索今的结晶与其力学性质分析[J]. 含能材料,2004,12(2): 78-81.
YU Xian-zhan, SIMA Tian-long, SUN Kuan-de. Analysis of mechanical properties of RDX crystals obtained from different solvents [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (2): 78-81.
- [14] 吕春绪. 膨化硝酸铵炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,2001.
Lü Chun-xu. Expanded Ammonium Nitrate Explosive [M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2001.
- [15] 沈伟,杨海贤,郭晓红,等. 电镜超薄切片技术实践的探讨[J]. 天津医科大学学报,2003,9(2): 271-272.
- [16] 聂福德,曾贵玉,王平. 炸药粒子设计技术[J]. 含能材料,2004, 12(增刊): 86-90.
NIE Fu-de, ZENG Gui-yu, WANG Ping, et al. Design technology of explosive particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (Suppl): 86-90.
- [17] 黄亨建,董海山,舒远杰,等. HMX 中晶体缺陷的获得及其对热感度和热稳定性的影响[J]. 含能材料,2003,11(3): 123-126.
HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, SHU Yuan-jie, et al. The preparation of HMX crystals with defects and the influences of crystal defects on thermal sensitivity and stability [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 123-126.
- [18] 叶志文,吕春绪,周新利. 膨化硝酸铵的感度特征研究[J]. 火炸药学报,2002,3: 4-6.
YE Zhi-wen, Lü Chun-xu, ZHOU Xin-li. Research on sensitivity characteristics of expanded ammonium nitrate [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 3: 4-6.

Synthesis of High-Nitrogen Compound of 4,4',6,6'-Tetra (azido) azo-1,3,5-triazine

LI Xiao-tong¹, PANG Si-ping², YU Yong-zhong¹, LUO Yun-jun¹

(1. School of Materials Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Life Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: 4,4',6,6'-Tetra (azido) azo-1,3,5-triazine (TAAT) was synthesized with cyanuric chloride and hydrazine hydrate as primary materials. This synthesis is a four-step process including coupling, hydrazinolysis, diazotization and oxidation in turn. Each reaction process, especially the oxidizing reaction is described in details. The investigation indicates that chlorine can transform 94% 4,4',6,6'-tetra (azido) hydrazo-1,3,5-triazine into TAAT but *N*-bromosuccinimide just transforms 84%. The DSC, IR, NMR and elemental analysis determine the structure of TAAT and its intermediates. The characterization of DSC shows TAAT decomposes at 198 °C. A free radical mechanism is presented to interpret the oxidizing reaction.

Key words: organic chemistry; high-nitrogen compound; 4,4',6,6'-tetra (azido) azo-1,3,5-triazine; mechanism

(上接 477 页)

Intrinsic Textures of Explosive Particles Determined by Sliced Crystals Preparation-Section SEM Methods

YU Wei-fei¹, HUANG Hui¹, SHANG Yao², LI Wei¹,

CHENG Ke-mei¹, NIE Fu-de¹, ZENG Gui-yu¹, HUANG Ming¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Engineering Command Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China)

Abstract: Sliced crystals of explosive were obtained according to the following process, embedding of explosive crystals inside resin, slicing of resin into pieces, and dissolving of surrounded resin. The sliced crystals of recrystallized spheroidic NTO were prepared and the SEM images were employed for the growth pattern explanation of the spheroidic NTO particles. The sliced crystals of RDX recrystallized respectively in γ -butyrolactone, cyclohexanone and acetone were prepared, the SEM images of all the three crystals showed the tiny cracks and holes. The crystallinity of three RDX crystals samples were compared. The sliced crystals of two expanded ammonium nitrate particles were prepared and the SEM images showed alveolate holes with diameter less than 10 micron inside the sample of good quality and a few holes with diameter round 10 micron inside the reference sample. The sliced crystals-section SEM methods was conferred to provide the microstructures inside the crystals intuitively including micropore, crack, and other disfigurement. The method and intrinsic textures information would be beneficial to the quality evaluation of recrystallization, influences of crystal defects on explosives sensitivity, and sensitizing/desensitizing of explosives particles etc.

Key words: analytical chemistry; explosive; recrystallization; sliced crystal; scanning electron microscope (SEM); 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazocyclohexane (RDX); expanded ammonium nitrate