

文章编号: 1006-9941(2010)02-0236-05

I-RDX 及其 PBX 老化研究进展

高晓敏, 黄明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900)

摘要:总结了降感黑索今(I-RDX)及其高聚物黏结炸药(PBX)老化研究成果,从 RDX 晶体特性及其评价方法、I-RDX 及其 PBX 老化前后的晶体特性、冲击波感度特性方面进行了综述,认为 I-RDX 晶体中不含奥克托今(HMX)或含有微量 HMX、或机械混入少量 HMX 时,材料老化后的冲击波感度特性没有明显变化,最后对 I-RDX 晶体中 HMX 的影响机理进行了讨论。

关键词:有机化学;降感 RDX;普通 RDX;老化

中图分类号:TJ55;O62

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.025

1 引言

弹药的不敏感性一直是武器系统发展中备受关注的问题^[1-3],研制高能低感单质炸药是实现不敏感弹药(IM)的关键技术。对现有高能单质炸药进行晶体改性,以降低炸药冲击波感度的方法被认为是最有效的技术途径之一^[4-5]。20世纪90年代初期,法国火炸药公司(SNPE)发现^[1],改进普通RDX的晶体特性,可大幅度降低RDX的冲击波感度,他们将这种RDX命名为Insensitive RDX(I-RDX)。随后,中、美、英、德、荷、澳、日、挪威等多个国家经过研究^[6],也相继得到了I-RDX。研究表明,I-RDX具有较低的冲击波感度特性,但老化试验表明,以不同物料来源、不同制备方法获得的I-RDX在老化前后的晶体特性、及以I-RDX为基的PBX老化前后的冲击波感度特性存在着明显差异,并且产生这些差异的原因也有较多争议。针对这些问题,本文主要综述了国外关于I-RDX及以I-RDX为基的PBX老化研究情况,并对产生的原因进行了简要分析。

2 RDX 的晶体特性

2.1 单质炸药的晶体特性与评价方法

为明确 I-RDX 及以 I-RDX 为基的 PBX 老化前后

的性能变化,需要了解 RDX 的晶体特性及其评价方法。文献[7]认为,单质炸药晶体内部及表面存在组份的非均一性、不同物相的含量及分布、晶体内部的缺陷及杂质包夹物、晶体晶粒度的大小、晶面的取向分布、晶粒的表面及形貌、以及晶粒间的尺寸大小分布等微结构信息。对于炸药晶体颗粒的聚集体,这些晶体微结构信息会以一定的统计意义表现出特定的宏观特征物理量。文献[7]结果表明,炸药晶体特性包括:炸药晶体的颗粒特性和晶体内部特性,炸药晶体的颗粒特性能反映晶体颗粒之间和晶体表面的信息,其中包括炸药晶体的形状、晶体表面的光滑程度、颗粒的大小及分布等;晶体的内部特性能反映晶体的内部信息,包括晶体内的包藏物和晶格缺陷等。

与普通 RDX 相比,I-RDX 的晶体特性发生了很大改变,评价 I-RDX 的技术指标也发生了重大变化。为此,北约钝感弹药信息中心组织实施了一个由多个国家、多家实验室参与的 Reduced Sensitive RDX Round Robin Program,即 R4 计划,目的是表征 RDX 等单质炸药的晶体特性^[8]。目前,已经对其评价方法形成了一些共同意见,主要包括:(1)杂质含量:通常采用液相色谱和气相色谱;(2)颗粒度及颗粒分布:采用的方法有常规筛分法、激光粒度法以及最新的在线激光散射原位监测技术;(3)晶体表面形貌(包括晶体的外形(球形度)与表面的粗糙度):采用显微照像技术;(4)晶体颗粒密度及颗粒密度分布:采用沉降浮选法和密度梯度法;(5)晶体内部缺陷(如空隙、微裂纹、位错等)及包裹物:采用折光系数匹配光学显微镜法及 X 射线衍射法;(6)热安定性:采用热分析法;

收稿日期:2009-04-27;修回日期:2009-08-17

基金项目:国家安全重大基础研究项目 973 专题

作者简介:高晓敏(1968-),女,高级工程师,主要从事高分子材料及其它化工材料的科研工作。e-mail: info-icm@caep.ac.cn

(7) 冲击波感度: 隔板 (GAP) 试验。

另外,李明^[9]等人还研究并建立了一种考察炸药晶体颗粒聚集体力学强度的压缩刚度法。提出了从晶体颗粒力学性能角度出发评价含能晶体颗粒品质的方法,定义了晶体颗粒集合体的初始割线模量,并据此来评价含能晶体颗粒的凝聚强度。实验结果表明,重结晶法显著提高了 RDX 晶体颗粒凝聚强度,改善了 RDX 晶体品质。

2.2 RDX 的主要晶体特性

法国 SNPE 等公司普遍采用 Woolwich 法工业化生产普通 RDX^[10-11]。该法使用硝硫混酸直接硝化、氧化乌洛托品,然后硝解结晶得到 RDX 晶体颗粒,该法生产过程中会产生硝酸铵等水溶性副产物,这些副产物和溶剂导致了普通 RDX 晶体内部产生较多晶间包藏物。图 1^[10]为使用光学显微技术表征的 Woolwich 法生产的普通 RDX 颗粒,从图 1 中可以看出, Woolwich 法生产的普通 RDX 晶体颗粒外形不规则、有棱角,而且表面粗糙有聚晶,晶体内部有较多的晶间包藏物和孔洞。

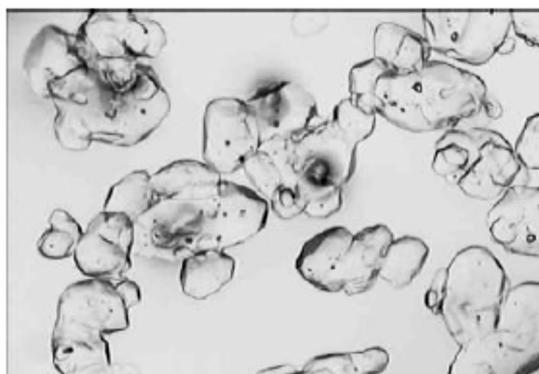


图 1 普通 RDX 的晶体特性

Fig. 1 Crystal characteristic of common RDX

美国 Holston、挪威 Dyna Nobel 等公司一般采用 Bachmann 法工业化生产普通 RDX,该法主要使用硝酸和醋酐硝化乌洛托品,然后结晶得到普通 RDX^[12-13]。使用光学显微技术观察, Woolwich 与 Bachmann 两种方法生产的产品并无明显差异,即 Bachmann 法的 RDX 晶体内部仍然存在较多的晶间包藏物和孔洞,晶体外部有棱角、有聚晶。但液相色谱分析表明, Bachmann 法生产的 RDX 中总含有质量分数为 4% 到 17% 的 HMX 杂质,而使用 Woolwich 法生产的 RDX 中则不含 HMX。其中,美国工业生产的 RDX 中 HMX 含量为 5% ~ 17%;挪威工业生产的

RDX 中 HMX 含量为 5% ~ 12% 左右。

3 I-RDX 老化前后的晶体特性

法国 Spycckerelle 等人^[14-15]研究了五种 RDX 在老化前后晶体特性的变化情况,五种 RDX 的区别在于原料来源、HMX 含量和结晶工艺的不同,分别为: A,法国 EURENCO 公司的 I-RDX,原料来源为 Woolwich 法产品; B, EURENCO 公司的 I-RDX 并机械混入了 10% HMX; C,美国 Holston 公司的普通 RDX,原料来源为 Bachmann 法产品; D,以美国 Holston 公司的普通细颗粒 RDX 为原料, EURENCO 重结晶得到的 I-RDX; E,以美国 Holston 公司的普通粗颗粒 RDX 为原料, EURENCO 重结晶得到的 I-RDX。采用室温老化和加速老化两种条件对五种 RDX 进行老化试验,具体见表 1。

表 1 五种 RDX 的老化试验条件

Table 1 Ageing test conditions for five RDXs

ageing medium	ageing time at room temperature	accelerated ageing time
RDX/isopropanal(15% water) =67/33	6 months	60 °C/30 days
RDX/coquilla wax =85/15	6 months	60 °C/30 days 85 °C/15 days
RDX/di-(2-ethylphenyl) adipate(DOA) =95/5	6 months	60 °C/30 days

采用了红外光谱 (FTIR)、高效液相色谱 (HPLC)、差热分析 (DSC)、颗粒尺寸分布 (激光粒度法)、显微镜形貌分析、原子力显微分析 (AFM) 等方法分析了样品的晶体特性。结果表明,无论在什么条件下老化,五种材料的 FTIR 和 HPLC 都没有明显变化, DSC 曲线中反映的熔点和分解温度没有明显变化,晶体形状也没有明显变化,粒度分析表明老化后的晶体平均粒径略有提高(文中没有提供数据),在巴西棕榈蜡条件下, AFM 检测到 60 °C 下老化的 A 和 D 样品表面缺陷有轻微增加。

该研究没有说明五种样品老化前后晶体颗粒表观密度的变化情况,因此,从晶体缺陷角度考察样品老化后的变化,还仅仅只能得出晶体颗粒表面缺陷略增,内部缺陷是否增加尚不明了的结论。

为了考察含 HMX 的 I-RDX 在老化前后晶体内部缺陷的变化情况,美国武器研究发展与工程中心 (ARDEC) 以及 Rhode Island 大学的 URL 实验室^[16],各自独立分别研究了 Bachmann 法生产的普通 RDX

及结晶得到的 1[#] I-RDX 和 2[#] I-RDX 在老化前后的晶体特性, 使用 HPLC 方法测试老化前后样品中 HMX 杂质含量的变化, 结果见表 2。

表 2 含 HMX 的 RDX 和 I-RDX 在老化前后的 HMX 质量分数
Table 2 HMX contents of aged and unaged RDX and I-RDX containing HMX

condition	zero time		60 °C /6 months		60 °C /12 months		room temperature /12 months	
	ARDEC	URL	ARDEC	URL	ARDEC	URL	ARDEC	URL
1 [#] I-RDX	11.88	2.9	11.89	6.6	11.46	5.4	11.88	
2 [#] I-RDX	7.0	1.9	7.0	6.9	6.99	4.7	7.70	
RDX	11.75	15.5	10.64	14.5	11.72	15.6	12.14	

由表 2 看出, ARDEC 和 URL 的测试结果存在较大的系统误差, 但是从同一家实验室的测试结果来看, 1[#] I-RDX 和 2[#] I-RDX 经过 6 个月或 12 个月老化后, 样品中 HMX 杂质含量均有较大幅度增加; 而普通 RDX 经过老化后, 样品中 HMX 杂质含量则几乎没有变化。红外光谱分析也表明, 1[#] I-RDX 和 2[#] I-RDX 老化后的 HMX 杂质显著增多。此外, 2[#] I-RDX 样品在零时刻(即老化开始时刻)的熔点与不含 HMX 的 RDX 相差甚微, 说明样品中 HMX 含量很少, 这与 HPLC 值仅为 1.9% 相符。

该研究表明, 含 HMX 的 I-RDX 老化后 HMX 杂质含量明显增加, 表明晶体内部缺陷显著增加, 一般认为是由于 RDX 中的 HMX 分布不均造成的, 但作者认为这种解释还需要更多的证据支持。

ARDEC^[17] 还研究了 1[#] I-RDX、2[#] I-RDX 和 RDX 三种样品老化前后的机械感度, 结果表明所有 RDX 的 BAM (联邦德国材料试验研究所(BAM)提出的一种改进方法, 认为可以获得重现的摩擦感度数据。)摩擦感度相当, 分别在室温和高温条件下老化 6 个月和 12 个月后, 重新测试 BAM 摩擦感度也没有变化。另外, 研究还表明不含 HMX 的 I-RDX 老化后晶体表面缺陷也有微量增加, 笔者认为这应该是炸药在老化过程中的残余应力释放造成的, 但这需要更充分的研究来证明。

总之, 无论是否含(或不)含 HMX 的 RDX/I-RDX 老化前后的热性能、机械感度、形貌等都没有变化, 但含 HMX 的 I-RDX 老化后晶体表面缺陷和内部晶体杂质含量却都有不同程度的增加。由于考核炸药晶体品质最关键的技术指标是炸药晶体浇铸成 PBX 后的冲击波感度, 因此, 还需要从 PBX 角度进行证实。

4 I-RDX 基 PBX 老化前后的冲击波感度特性

法国 EURENCO 公司^[17] 研究了 Woolwich 法制备

的 I-RDX 基 PBX 老化前后的冲击波感度, 试验表明: 无论 I-RDX 是否老化或 I-RDX 基 PBX 是否老化, 都不会改变 PBX 的低冲击波感度特性。其试验结果见表 3。

法国 Spyckerelle 等人^[14-15, 18] 进一步研究表明, 采用 Woolwich 工艺的 RDX 重结晶得到 I-RDX, 晶体和 PBX 老化前后的性能都没有变化, 这与 EURENCO 的结论一致, 但采用 Bachmann 工艺的 RDX 重结晶得到 I-RDX, 晶体和 PBX 的老化性能可能随时间而改变。这个结论与 M. BEYARD^[19] 研究 PBX N-109 配方时得到的结论一致, 也与 Eglin 和 Picatinny 兵工厂对熔铸炸药 (MNX194) 的研究结果^[19] 一致(他们用的是 Holston 结晶 RDX 和 HMX 存在下的 Woolwich 重结晶 RDX), 结果见表 4。

上述研究表明, 采用 Bachmann 法的 RDX 为原料, 重结晶得到 I-RDX 老化前后的所有性能都没有明显变化, 这应当是由于不同重结晶工艺处理 Bachmann 法生产的普通 RDX, 得到的 I-RDX 中 HMX 含量不同造成的, 但这需要进一步研究。

5 I-RDX 及其 PBX 老化性能变化的原因探索

5.1 I-RDX 中 HMX 对老化性能的影响

为了进一步证明 Bachmann 法生产的 RDX 重结晶得到的 I-RDX 晶体及其 PBX 的老化性能可能随时间而改变, 法国的 Spyckerelle 和瑞典的 Genevieve Eck.^[14-15, 18] 合作, 探索了 HMX 对 PBX 冲击波感度的影响过程, 他们研究了两种情况: (1) HMX 只是机械加入已结晶的纯 I-RDX 中; (2) HMX 在 RDX 结晶前加入, 称为 HMX 与 RDX 共结晶(即 Bachmann 处理法)。

采用机械加入 2% HMX 的 I-RDX 与 HMX 的混合物制成 PBX N-109 配方, 对未老化样品和在 60 °C 老化 3 个月的样品分别进行隔板试验, 结果表明老化前后冲击波感度没有发生明显改变; 为测试与 RDX 共结晶的 HMX 及其浓度的影响, 在粗 Woolwich RDX 结晶前分别加入了 0.5% 和 5% 的 HMX, 对两种组成的 PBX N-109 原样和在 60 °C 老化 3 个月的样品进行冲击波感度测试, 结果表明共结晶过程中加入 5% HMX 的 PBX N-109 具有更高的冲击波感度。

Spyckerelle 等人^[18] 还使用一种高级 DSC 方法研究了标准 RDX 和 RS-RDX 样品, 结果表明降感 RDX 晶体中的 HMX 还影响其热性能, 但作者认为这项研究还需要进一步深入。

表 3 老化后 I-RDX 基 PBX 的冲击波感度

Table 3 Impact sensitivity of I-RDX based PBX after ageing

formula	RDX ageing condition	initiating pressure before ageing/GPa	initiating pressure after ageing/GPa
PBX N-109	I-RDX aged for 8 months at room temperature	5.4	5.4
PBX N-109	room temperature, I-RDX aged for 3 months in isopropanol/water	5.2	5.2
HBU88B	room temperature, I-RDX aged for 18 months in DOA	5.0	4.7

Note: HBU88B is recrystallized RDX made from Bachmann by EURENCO.

表 4 不同类型的浇铸 PBX 配方的加速老化试验结果

Table 4 Accelerated ageing test results of different cast PBX formulas

formula	ageing condition	source of RDX	initiating pressure before ageing/GPa	initiating pressure after ageing/GPa
PBX N-109	room temperature, aged for 3 months in isopropanol/water	I-RDX from EURENCO	5.2	5.2
B 2213	60 °C, aged for 6 months	I-RDX from EURENCO	5.6	5.6
HBU88B	room temperature, aged for 18 months in DOA	I-RDX from EURENCO	5.0	5.0
HBU88B	room temperature, aged for 18 months in DOA	RDX from Holston, EURENCO recrystallized I-RDX	4.4	3.85

从这些研究可以看出,如果 HMX 只是机械地混入到 I-RDX 中,即使在老化后冲击波感度也没有明显改变。如果 HMX 在结晶的过程中加入,即使用的是 Woolwich RDX,冲击波感度也可能发生改变,但只有在 HMX 的浓度较高时,冲击波感度才发生变化,研究结果^[13]也证实了如果移除 Bachmann RDX 中的 HMX,样品重结晶后便可得到 I-RDX,并且老化后它们的钝感特性不发生变化,这表明了 HMX 杂质与感度是相关的,进一步研究^[14]还发现低 HMX 含量的 Bachmann RDX 老化后感度也保持不变,这也说明了不同重结晶工艺处理 Bachmann 法生产的普通 RDX,结晶获得的 I-RDX 中 HMX 的含量各不相同,其中挪威生产的 I-RDX 中的 HMX 含量少于 EURENCO 生产的 I-RDX 中的 HMX 含量。

5.2 I-RDX 中 HMX 影响机理分析

国外多家实验室的研究结果表明^[4,15-16,18], I-RDX 晶体中 HMX 杂质是造成 I-RDX 老化后敏化的最可疑因素,但为何产生这样的结果,还没有得出一个明确结论。对此,作者黄明试图从 RDX、HMX 晶体的热膨胀系数不同来进行解释: HMX 晶体 -30 ~ 70 °C 的体积膨胀系数为 $1.625 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, RDX 晶体在 20 °C 的体积膨胀系数为 $1.91 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ^[20],表明两种晶体在同样的热老化条件下, RDX 晶体的膨胀/收缩程度更大,当 I-RDX 晶体中含有 HMX 时,经过长期的室温老化或加速老化试验, I-RDX 晶体中产生的残余应力将导致晶体内部缺陷增加,因此其冲击波感度较老化前有一定升高;当 I-RDX 晶体中不含 HMX 或

者含有微量 HMX (如 I-RDX 晶体中 HMX 含量仅为 0.2%) 或者机械混入少量的 HMX 时 (如纯 I-RDX 晶体中混入 2% HMX), 样品老化过程中晶体内部没有残余应力积累,因此其冲击波感度没有变化。

但是, I-RDX 晶体中含多少 HMX 或者机械混入多少 HMX 才不会对其老化性能产生显著影响,现在还不清楚,为此需要进一步研究。

6 结论与展望

(1) 由于各国的 I-RDX 产品组成 (如是否含有 HMX 或 HMX 含量) 有差异,这使得产品老化性能、热性能的研究结果不一致,但共同点是,当 I-RDX 晶体中不含 HMX 或者含有微量 HMX 或者机械混入少量的 HMX 时,样品老化后的冲击波感度没有变化。

(2) I-RDX 晶体的评价方法及其为基的 PBX 评价方法、试验手段较多,不利于结果的分析对比,而且 I-RDX 晶体中 HMX 的影响机理尚未明确,如果从 I-RDX 的原料来源、制备方法、评价体系进行系统研究,则对深入认识 I-RDX 及其老化后的性能具有重要意义。

(3) 由于各国制备 I-RDX 的方法不尽相同而且严格保密,根据本文综述的情况看,需要从 I-RDX 的原料来源展开研究,重点进行 I-RDX 的制备工艺研究,即针对 Woolwich 的 RDX 和 Bechmann 的 RDX 使用不同的结晶工艺,在考虑环保、成本、工艺稳定性的基础上得到一条或几条较优的技术路线,这是今后数年内 I-RDX 研究的重点之一。

参考文献:

- [1] Freche A, Aviles J. Insensitive RDX [C] // Proc. Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium. San Antonio, 2000, 18–22.
- [2] Ian J, Lochert. Reduced sensitivity RDX (I-RDX) part I: literature review and DSTO evaluation [DB]. DSTO-TR-1447.
- [3] Ian J, Lochert. Assessment of Australian insensitive RDX [C] // Proc. Insensitive Munition & Energetic Materials. Orlando, 2003.
- [4] Duncan Watt. Reduced sensitivity RDX, where are we? [C] // Proc. 35th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2004, 9–1.
- [5] Ruth Doherty. Insensitive munitions-coming of age [C] // Proc. 35th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2004, V0.
- [6] Plaksin I, Campos J, Mendes R. Shock sensitivity and detonation performance of PBX formulations based on the RS-RDX, RS-HMX and fine/ultra-fine HE particles bonded with inert binders: real time measurements from the registration of the reaction front radiation growth and emission absorption [C] // Proc. 39th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2008, V28.
- [7] HUANG Ming, LI Hong-zhen. Particle qualities of RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 492–496.
- [8] Doherty R M, Nock L A, Watt D S. Reduced sensitivity RDX round robin programme-update [C] // Proc. 37th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2006, V5.
- [9] 李明, 温茂萍, 黄明. 压缩刚度法评价含能材料颗粒品质的凝聚强度 [J]. *含能材料*, 2007, 8(3): 244–247.
LI Ming, WEN Mao-ping, HUANG Ming. Evaluation of coheren strength of energetic crystalline grannles by comressive stiffness method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 8(3): 244–247.
- [10] Van der steen. Willem Duvalois, Ata Hordijk. Crystal quality and less sensitivity explosives [C] // Proc. Insensitive Munitions Technology Symposium. UCA: Williamsburg, 1992: 203–210.
- [11] Moulard H. Particular aspects of the explosive particle size effect on shock sensitivity of cast PBX formulations [C] // Proc. 9th International Detonation Symposium. Portland: Oregon, 1989: 18–24.
- [12] Van der steen. Influence of RDX crystal shape on the sensitivity of PBXs [C] // Proc. 9th International Detonation Symposium. Portland: Oregon, 1989: 83–88.
- [13] Simpson, R L, Helm, F H, Crawford, et al. Particle size effects in the initiation of explosives containing reactive and non-reactive continuous phases [C] // Proc. 9th International Detonation Symposium. Portland: Oregon, 1989: 25–38.
- [14] Spycykerelle C, Freche A, Eck G. Ageing of reduced sensitivity RDX and compositions based on reduced sensitivity RDX, an update [C] // Proc. Insensitiv Munition and Energetic Materials Technology Symposium. Bristol, United Kindom, 2006.
- [15] Spycykerelle C, Freche A. Ageing of I-RDX® and of compositions based on I-RDX® [C] // Proc. 35th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2004, V38.
- [16] Sanjeev Singh. Ageing evaluation of certain insensitivity RDX in a formulation based on a wax binder system [C] // Proc. Insensitiv Munition and Energetic Materials Technology Symposium. Bristol, United Kindom. 2006.
- [17] Oyvind Hammer Johansen. RDX and HMX with reduced sensitivity towards shock inition—I-RDX and RS-HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 20–24.
- [18] Chirstian Spycykerelle, Genevieve Eck. Reduced sensitivity RDX obtained from Bachmann RDX [J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 14–19.
- [19] Beyard M. Variations of PBX N-109 shock sensitivity [C] // Proc. NIMIC Reduced sensitivity RDX technical meeting. Mepen. 2003
- [20] 董海山. 高能炸药及相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 15–17.

Review on Ageing of I-RDX and I-RDX Based PBX

GAO Xiao-min, HUANG Ming

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

Abstract: The ageing research of insensitive RDX (I-RDX) and polymer bonded explosive (PBX) were reviewed. The crystal characteristics of RDX and evaluation methods, and the crystal characteristics and impact sensitivities of I-RDX and I-RDX based PBX before and after aging were summarized. The impact sensitivities of I-RDX crystal without cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) or with a little HMX, or with blending some HMX, have no evident change. Influence mechanism of HMX in I-RDX crystal was discussed.

Key words: organic chemistry; insensitive RDX; common RDX; age

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.025