

文章编号:1006-9941(2023)10-0994-10

温湿双因素加载下超细 LLM-105 固相熟化行为

段凤仪,贺山山,张浩斌,黄石亮,徐金江,齐天骄,李诗纯,刘渝

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

摘要:超细2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)具有安全性好、冲击起爆阈值低等特点,在起爆传爆序列方面具有广阔应用前景。固相熟化是超细LLM-105贮存使役过程中的主要老化行为,会导致粒径长大、性能劣化。温度、湿度是影响固相熟化的重要环境因素,但影响机制尚不清晰。为此,研究采用原位小角X射线散射(SAXS)、扫描电子显微镜(SEM)和原位原子力显微镜(AFM)等方法,捕捉不同温湿度环境下超细LLM-105颗粒结构演化行为,分析其固相熟化机制。结果表明:超细LLM-105在120℃下老化30d后发生了明显的固相熟化,比表面积(SSA)下降了41.6%,熟化机制以奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald Ripening, OR)为主导,伴随斯莫鲁霍夫斯基熟化(Smoluchowski Ripening, SR)。湿度通过促进OR显著加速超细LLM-105固相熟化,在60℃、90%相对湿度下老化30d,SSA下降35.8%。

关键词:超细LLM-105;固相熟化;动力学;温度;湿度

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2023086

0 引言

微纳米含能材料是指包含微纳米组分的含能材料或含能体系^[1]。与普通含能材料相比,微纳米含能材料不但在感度选择性和反应速率方面有所改善^[2-4],而且降低了装药爆轰和燃烧反应的临界尺寸^[5]。超细炸药作为一种典型的微纳米含能材料,具有机械感度低、对高压短脉冲敏感等特点,因此广泛应用于冲击片雷管中,可显著提高雷管的安全性和可靠性^[6-8]。目前典型的超细炸药包括亚微米季戊四醇四硝酸酯(泰安,PETN)、纳米三氨基三硝基苯(TATB)和超细六硝基茛(HNS)等^[9]。2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)由美国利弗莫尔实验室于1995年首次合成,其对撞击、摩擦、冲击波、火花等刺激钝感,能量比TATB高15%~

25%^[10]。研究者们先后采用机械球磨法、溶剂-非溶剂法、电喷雾沉积法、流体重结晶法等技术制备了超细LLM-105^[11-16],颗粒尺度甚至达到单分子层水平^[17]。因良好的爆轰性能,超细LLM-105在超高温石油射孔弹、钝感助推器等领域具有广阔的应用前景^[18-20]。

超细炸药的高表面能特征导致了其长时结构稳定性问题。在使役过程中,超细炸药易受到外界环境刺激,出现颗粒熟化长大,称为固相熟化。固相熟化会导致超细炸药粒径增大、起爆阈值升高,甚至可能导致武器起爆可靠性风险。相对于制备过程中溶液体系下超细炸药晶体熟化过程,使役贮存过程中超细炸药的熟化长大发生在固相体系,两者在熟化机理、动力学、影响因素等方面存在显著差异。目前已发现的超细炸药固相熟化机制包括两种^[21]:一是以分子为传质单元的奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald Ripening, OR);二是以颗粒为传质单元的斯莫鲁霍夫斯基熟化(Smoluchowski Ripening, SR)。劳伦斯·利弗莫尔国家实验室长期研究PETN的固相熟化问题,研究者们使用原子力显微镜(AFM)观测到PETN单晶表面分子在室温下即具有较好的迁移能力^[22-23],认为PETN的固相熟化主要以OR为主导。宫正等^[24]发现因超细TATB饱和蒸汽压低于PETN,更易在温度和湿度诱导下发

收稿日期:2023-04-25;修回日期:2023-06-29

网络出版日期:2023-09-07

基金项目:国家自然科学基金(21975235,22375191)

作者简介:段凤仪(1999-),女,在读博士,主要从事超细炸药固相熟化研究。e-mail:duanfengyi21@gscaep.ac.cn

通信联系人:李诗纯(1988-),男,副研究员,主要从事微纳米材料表面结构演化、先进散射表征技术研究。e-mail:lishichun@caep.cn

刘渝(1976-),男,研究员,主要从事含能材料微结构研究。e-mail:liuyu307@caep.cn

引用本文:段凤仪,贺山山,张浩斌,等.温湿双因素加载下超细LLM-105固相熟化行为[J].含能材料,2023,31(10):994-1003.

DUAN Feng-yi, HE Shan-shan, ZHANG Hao-bin, et al. Effects of Temperature and Humidity on Solid-phase Ripening Behavior of Ultrafine LLM-105[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(10):994-1003.

生固相熟化,认为超细 TATB 固相熟化机制也为 OR。贺山山等^[21]通过原位 AFM 观测发现 HNS 的熟化过程同时包括 OR 和 SR 两种机制。目前,国内外对超细 LLM-105 的研究更多侧重于制备方法改进和性能验证^[25],如在溶液结晶中进行 LLM-105 形貌调控,以提升炸药性能^[16,26-27]。而对于使役过程中超细 LLM-105 颗粒的固相熟化研究较少,尤其针对温度、湿度等外界环境因素对固相熟化的影响机制研究仍较为欠缺,机理机制尚不明确,这成为限制超细 LLM-105 应用的阻碍。

因此,认识超细 LLM-105 在温湿双因素加载下的固相熟化机理和动力学行为,对加强超细炸药使役的环境控制,提升起爆可靠性具有重要意义。为此,研究利用小角 X 射线散射(SAXS)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)等原位/离线表征技术,探讨了温湿双因素加载下超细 LLM-105 的固相熟化行为,分析了不同外界刺激下超细 LLM-105 颗粒结构演化规律;利用原位 AFM 成像技术,捕捉了温度加载下颗粒的动态迁移和界面变化,并基于实验结果分析了超细 LLM-105 炸药的固相熟化机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

超细 LLM-105 炸药,平均粒径约 500 nm,比表面积 $5.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,纯度大于 99%,中国工程物理研究院化工材料研究所。超细 HNS 炸药,平均粒径约 200 nm,比表面积 $12.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,纯度大于 99%,中国工程物理研究院化工材料研究所。二甲基亚砜(DMSO),分析纯,广东光华科技有限公司。

仪器:Binder VD23 烘箱;上海一恒 BPS-50CB 恒温恒湿箱;日本 SPA-300HV AFM;德国 Bruker D8 Advance XRD;法国 Xeuss 2.0 SAXS;德国 Zeiss Ultra-55 SEM;瑞士梅特勒-托利多热重分析仪;美国安捷伦 1260 Infinity 液相色谱仪;美国赛默飞 ISQ 7000/TRACE 1300 气相色谱-质谱仪。

1.2 温度加载试验

称量 500 mg 超细 LLM-105 炸药样品置于密闭样品罐中,置换罐内气氛为干燥氮气,后将样品罐放入 120 °C 烘箱中熟化。

1.3 温湿度双因素加载试验

称量 50 mg 超细 LLM-105 炸药粉末松散堆积于培养皿中,将培养皿置于 60 °C、90% 相对湿度的恒温恒湿箱中熟化。

1.4 AFM 表征

原位 AFM 测试采用轻敲模式对超细 LLM-105 样品表面 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 的范围进行表征。样品通过 LLM-105 的重结晶和浸涂制备。在室温下,将 5 mL LLM-105 的 DMSO 饱和溶液加入 100 mL 水中,静置 5 min 后,将硅片浸入水中 2 min 后取出,室温干燥 2 h,以去除硅片上残留的溶剂。扫描所得数据使用 Spisell32 软件处理得到颗粒粒径和颗粒间距。

1.5 其他表征

XRD 测试采用 Cu K α 光源($\lambda=1.54180 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA),扫描速率为 $0.2^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,扫描步长 0.02° , 2θ 范围为 5° 至 60° ,所得晶体相结构信息结合 HighScore^[28]和 Jana2006^[29]软件进行精修。

SAXS 测试使用 Mo K α 光源($\lambda=0.71 \text{ nm}$, 50 kV, 1 mA),样品到检测器的距离为 2500 mm。将样品用 Kapton 胶带包装在厚度为 3 mm 的铜片中,使用充满干燥 N_2 的原位台(TST250, Linkam, Germany)进行原位实验,扫描时间 1200 s。数据使用 Foxtrot^[30]软件处理,结合 Porod 定律^[31]计算得到样品比表面积(SSA)。

由于超细 LLM-105 难以在水中分散,采用激光粒度仪难以测得正确的粒径分布。因此,使用 SEM 表征 LLM-105 颗粒的形态,结合 imageJ 软件^[32]选取 150 个颗粒进行粒径分布的统计分析。在课题组前期研究中分别测试了 1000 个颗粒和 150 个颗粒的尺寸分布,二者差异很小^[21],因此,选择 150 个颗粒进行粒径分布分析具有一定的统计性。

热重分析(TG)在 120 °C 干燥氮气氛围中进行,样品量 10 mg,连续进行 48 h。

通过液相色谱法测量 LLM-105 的纯度和残留 DMSO 的含量。

使用气相色谱-质谱仪(GC-MS)测试热熟化样品罐中的气氛组成。

2 结果与讨论

2.1 温度加载的影响

为研究温度加载对超细 LLM-105 固相熟化的影响,利用 SEM 对温度加载熟化前后的超细 LLM-105 炸药进行表征,结果如图 1 所示。原始超细 LLM-105 炸药为表面光滑的类球形颗粒,粒径多分布在 200~900 nm (图 1a)。随着熟化时间的增加,超细 LLM-105 炸药的颗粒形状未发生明显变化,颗粒尺寸逐渐增大,粒径分布变得更宽。第 7d,粒径小于 200 nm 的颗粒完全消

失, 熟化长大情况明显(图 1b); 第 14d, 出现粒径大于 1800 nm 的颗粒(图 1c)。

进一步分析图 1 中超细 LLM-105 炸药粒径的具体变化情况, 如图 2a 所示。熟化 30 d 后超细 LLM-105 的平均粒径、最小粒径和最大粒径分别增加了 22.6%、67.7% 和 43.3%。温度加载固相熟化除影响超细 LLM-105 炸药颗粒形貌和尺寸外, 对颗粒的 SSA 也产生显著的影响, 结果如图 2b 所示。在温度加载 30 d 内, SSA 明显下降, 前 7 d SSA 从 $5.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至

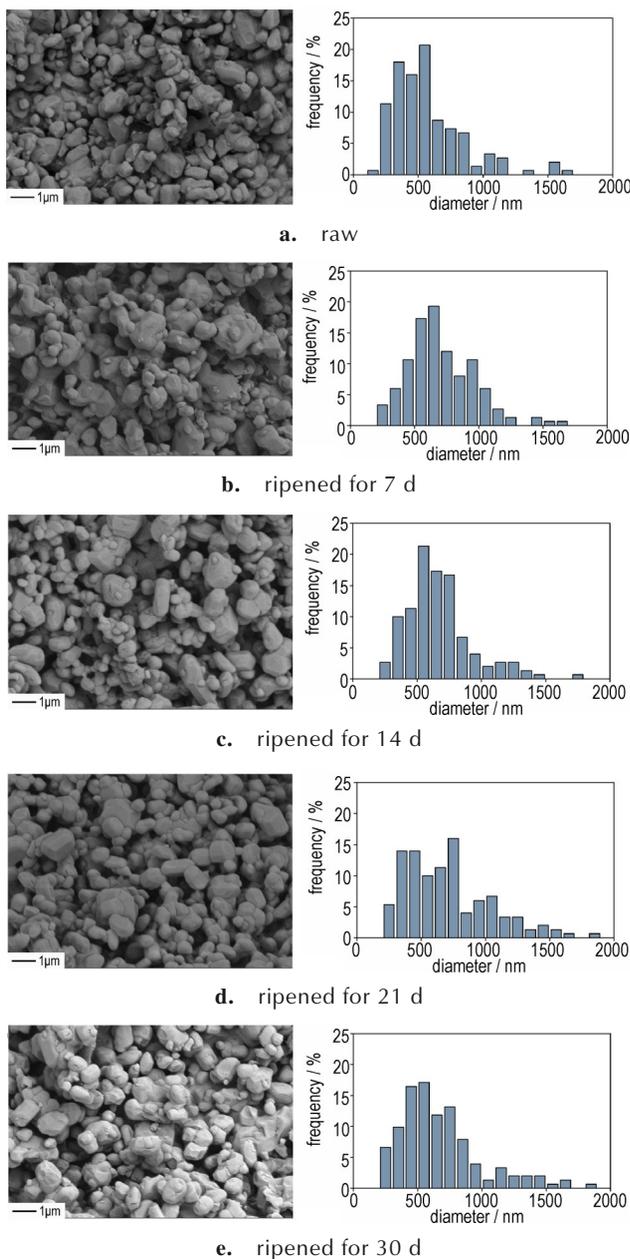


图 1 120 °C 温度下加载熟化不同时间超细 LLM-105 形态变化及尺寸分布

Fig.1 Morphological changes and size distribution of raw ultrafine LLM-105 and aged at 120 °C under different time

$3.69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 降幅 31.2%。后续下降速度减缓, 7 d 至 30 d, SSA 下降至 $3.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 下降 10.4%。这是因为固相熟化的热力学推动力是表面能, LLM-105 的 SSA 越大, 表面能越大, 熟化推动力越大, 表现出的熟化速率越快。

为研究温度诱导固相熟化过程中超细 LLM-105 炸药晶体结构与纯度的变化情况, 对样品进行了多项表征。由图 3a 可知, 超细 LLM-105 在 120 °C 熟化 30 d 后, XRD 谱图并未发生明显变化。对 XRD 结果进行精修, 所得精修图如图 3b~3f 所示, 精修晶胞参数列于表 1 中。由表 1 中可以看出, 熟化 30 d 前后, 晶格参数均无明显变化, 证明超细 LLM-105 颗粒在温度诱导固相熟化过程中晶体结构无显著变化。图 4a 为超细 LLM-105 的 TG 图, 结果显示在热加载下, 超细 LLM-105 并未发生明显的失重, 证明在实验温度下并未导致样品热分解。图 4b 为采用液相色谱得到的残余溶剂含量图, 在 120 °C 保温 30 d 后, 超细 LLM-105 颗粒中残余溶剂 DMSO 的含量从 0.21% 降至 0.05%。图 4c~4d 为熟化样品罐中气氛的 GC-MS 图, GC 图中出现数量众多的峰, 说明在熟化过程中超细 LLM-105 挥发出了多种气体; 在保留时间为 0.45 min 处峰面积

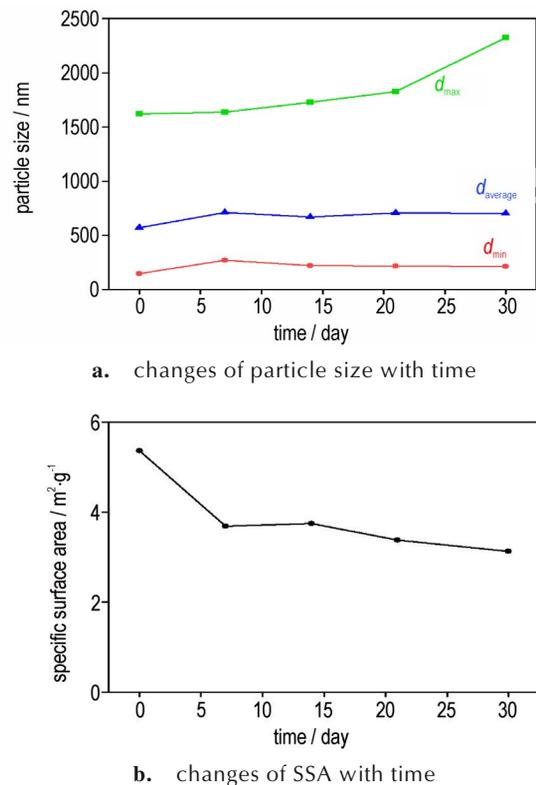


图 2 在 120 °C N_2 氛围下超细 LLM-105 变化情况

Fig.2 Changes in ultrafine LLM-105 under N_2 atmosphere at 120 °C

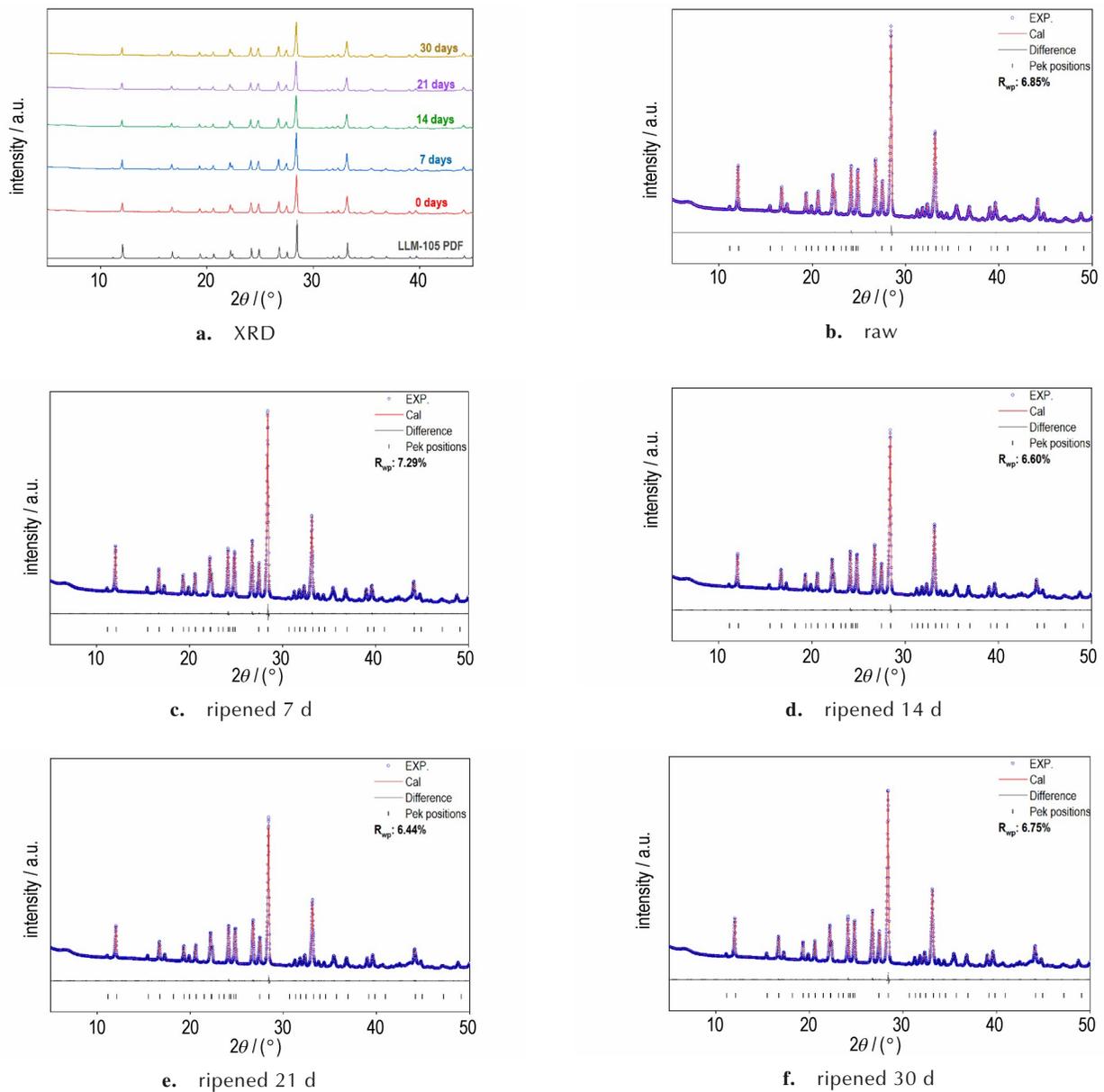


图3 在 120 °C N₂ 氛围下不同熟化时间超细 LLM-105 XRD 图

Fig.3 Ultrafine LLM-105 XRD pattern at different ripening times in N₂ atmosphere at 120 °C

表 1 在 120 °C N₂ 氛围下超细 LLM-105 晶体晶格参数变化

Table 1 Changes in lattice parameters of ultrafine LLM-105 crystals under N₂ atmosphere at 120 °C

	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	α / (°)	β / (°)	γ / (°)
simulation	5.71590	15.84980	8.41390	90	101.0410	90
raw	5.72187	15.86325	8.41870	90	101.0791	90
7 d	5.72189	15.86130	8.41758	90	101.0789	90
14 d	5.72159	15.86520	8.41722	90	101.0821	90
21 d	5.72125	15.86762	8.41652	90	101.0822	90
30 d	5.72082	15.86712	8.41686	90	101.0789	90

Note: *a*, *b*, *c* represent the axial length of a crystal; α , β , γ represent axial angle of crystal.

最大, 质谱结果显示该峰为 DMSO 特征峰, 表明挥发气体以 DMSO 为主。以上结果表明超细 LLM-105 炸药在温度加载下化学性质与晶型结构稳定, 但发生了残余溶剂的挥发, 而研究发现残余溶剂会明显促进超细 HNS 的固相熟化^[21], 因此推测残余 DMSO 可能会影响超细 LLM-105 炸药的固相熟化过程。

为探明超细 LLM-105 炸药的固相熟化机制, 用溶剂/反溶剂法在硅基底上制得分散的纳米级颗粒, 使用原位 AFM 对样品进行表征。选取一颗粒密集区域进行升温监测可得图 5。从图 5 中可以看出随着温度的

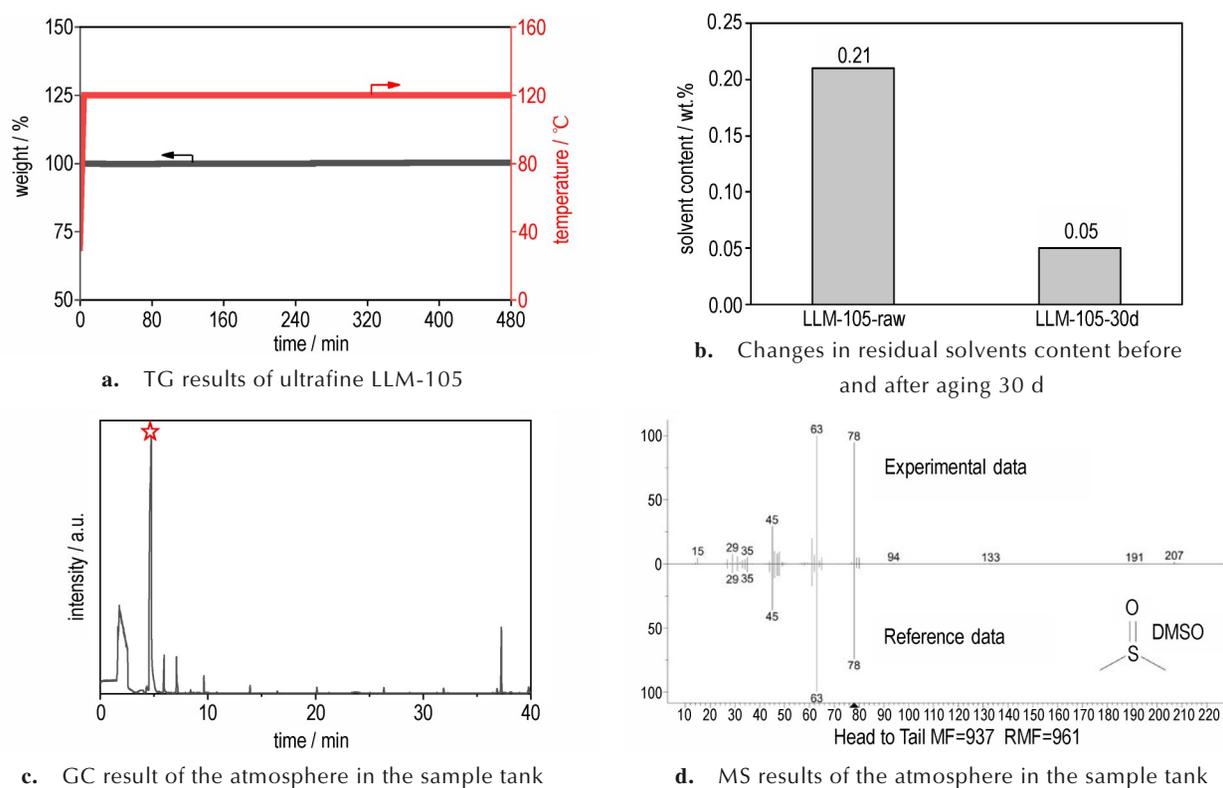


图4 120 °C N₂氛围下超细 LLM-105 及样品罐气氛表征结果

Fig.4 Characterization results of ultrafine LLM-105 and atmosphere in the sample tank under N₂ atmosphere at 120 °C

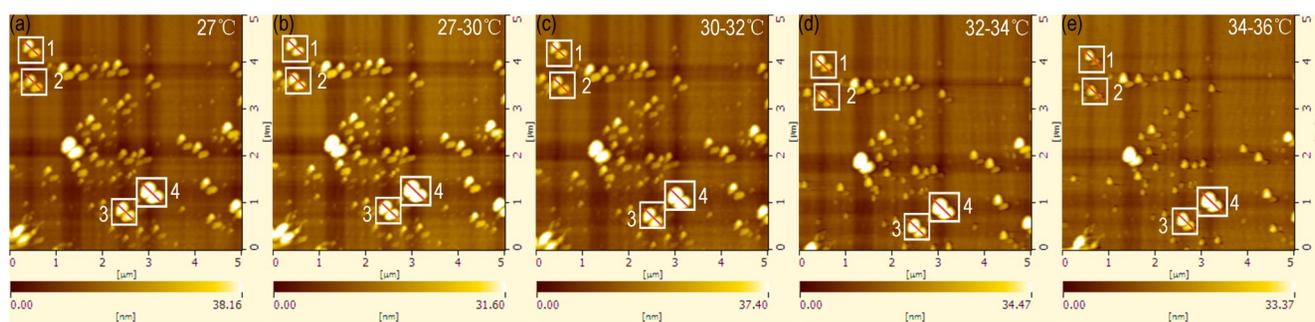


图5 热加载下原位 AFM 观测超细 LLM-105

Fig. 5 In situ AFM observation of ultrafine LLM-105 under thermal loading

逐渐升高,超细 LLM-105 颗粒在硅基底上大范围升华,并出现颗粒迁移靠近的现象,图 5 中 4 个白框中从红线处进行测量,所得颗粒平均粒径及粒子间距变化情况列于表 2。由表 2 可知,白框中颗粒升至 36 °C 时,其平均粒径分别下降 16.6%、28.6%、13.6% 和 13.5%,均在升温过程中发生升华的情况。原位 AFM 用于观察范围有限的开放体系,升华表明超细 LLM-105 在升温过程中存在大范围的分子扩散,暗示 OR 为超细 LLM-105 固相熟化的主导机制。当温度升至 36 °C 时,4 个白框处的颗粒间距分别缩短了 19.2%、23.8%、11.1%、16.8%,有迁移靠近的趋势,暗示超细 LLM-105 固相熟化可能也伴随有 SR 机制。根

表 2 30 °C 加载下超细 LLM-105 颗粒尺寸和颗粒间隙变化

Table 2 Changes in particle size and particle distance of ultrafine LLM-105 at 30 °C

number	1	2	3	4
	40.63	39.58	46.78	57.81
	38.27	37.16	45.18	56.05
average height / nm	38.69	36.91	46.37	57.88
	36.39	34.72	41.48	54.46
	33.91	28.25	40.43	49.98
	254.11	240.25	228.92	265.67
	245.39	226.83	232.16	246.62
interval distance / nm	244.90	234.01	228.38	242.67
	227.24	229.36	226.13	236.50
	205.42	183.08	203.58	220.93

据文献[22-23]报道, PETN 即使在室温下也具备很强的分子迁移能力, 原位 AFM 观测到的超细 LLM-105 颗粒尺寸仅数十纳米, 表面分子活性高, 因此在 27~36 °C 下, 也出现了升华现象。结果表明, 超细 LLM-105 炸药在温度加载下的固相熟化过程以 OR 为主导, 并伴随着 SR。

表征过程中发现多处层状样品, 其原位 AFM 图像

如图 6 所示。样品最多由 3 层组成, 高度图呈现明显的阶梯状且层边缘清晰, 每层厚度均为 5 nm 左右。根据图 6b 和图 6d 的高度图变化发现在温度加载下层状 LLM-105 样品首先发生最顶层的升华, 图 6f 到图 6h 表明其次为第二层的挥发。层状样品在温度加载时出现逐层升华, 推测可能与 LLM-105 晶体层状堆积有关。

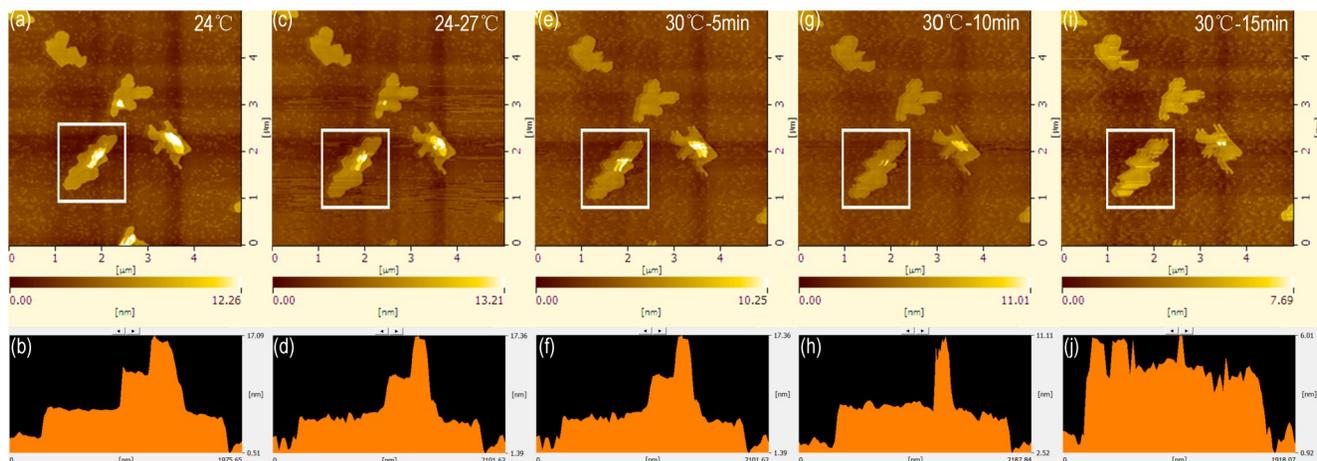


图 6 30 °C 加载下原位 AFM 观测层状超细 LLM-105 及其高度图

Fig.6 In situ AFM observation of layered ultrafine LLM-105 and its height map at 30 °C

根据所得结果绘制超细 LLM-105 炸药在温度加载的固相熟化原理图, 如图 7 所示。图 7 表明, 在热加载下, 硅基底上的超细 LLM-105 颗粒主要发生分子传质, 分子由较小的颗粒扩散至较大颗粒; 与此同时邻近的颗粒间存在迁移靠近现象, 即 OR 和 SR 共存, 但以 OR 为主导。对比 25 °C 下 PETN、TATB、HNS 三种炸药的饱和蒸气压分别为 1.10×10^{-12} 、 2.87×10^{-19} MPa 和 6.17×10^{-22} MPa^[33]。对比 PETN、TATB、HNS 和 LLM-105 4 种超细炸药固相熟化行为, 表明超细炸药的饱和蒸气压越高, 越倾向于 OR 主导, 这是因为不同炸药单分子的迁移能力有所区别。

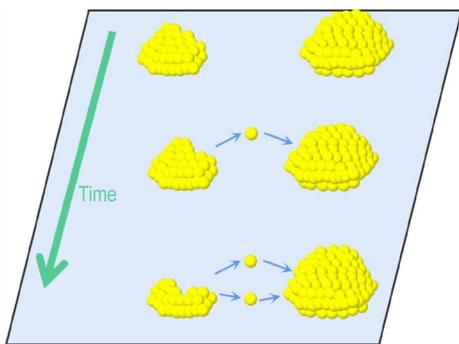


图 7 温度加载下超细 LLM-105 固相熟化机理示意图

Fig. 7 Schematic of the solid-phase ripening mechanism of ultrafine LLM-105

2.2 湿度加载的影响

为研究湿度加载对超细 LLM-105 炸药固相熟化的影响, 采用 SEM 对湿度加载前后的超细 LLM-105 炸药进行表征, 可得颗粒表面形貌变化和粒径分布情况如图 8 所示。随着湿度加载时间的增加, 超细 LLM-105 炸药的颗粒尺寸明显增加。在熟化初期, 颗粒粒径的变化最为明显, 并且出现了颗粒间的桥接现象。观察尺寸分布图发现, 随着熟化时间的增加, 尺寸分布变宽, 熟化 14 d 后出现颗粒尺寸大于 1500 nm 的大颗粒。

从图 9a 中可知, 超细 LLM-105 炸药的平均粒径、最小粒径和最大粒径均随熟化时间的增加而增加。图 9b 中为湿度加载下利用 Debye-Scherrer 公式计算所得的超细 LLM-105 炸药晶粒尺寸, 表明在湿度加载过程中, 晶粒尺寸并未发生明显改变。如图 9c 所示, 湿度加载同样导致了 SSA 的下降, 30 d 内 SSA 从 $5.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $3.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 降低 35.8%。这是由于湿度增加导致水蒸气在超细 LLM-105 颗粒的表面及间隙聚集, 在增大颗粒间粘结力的同时, 炸药微量溶解导致界面变化, 形成利于熟化长大的微环境。

图 9d 展示了在 60 °C、90% 相对湿度的条件下, 超细 LLM-105 和超细 HNS 炸药的相对比表面积 (RSSA)

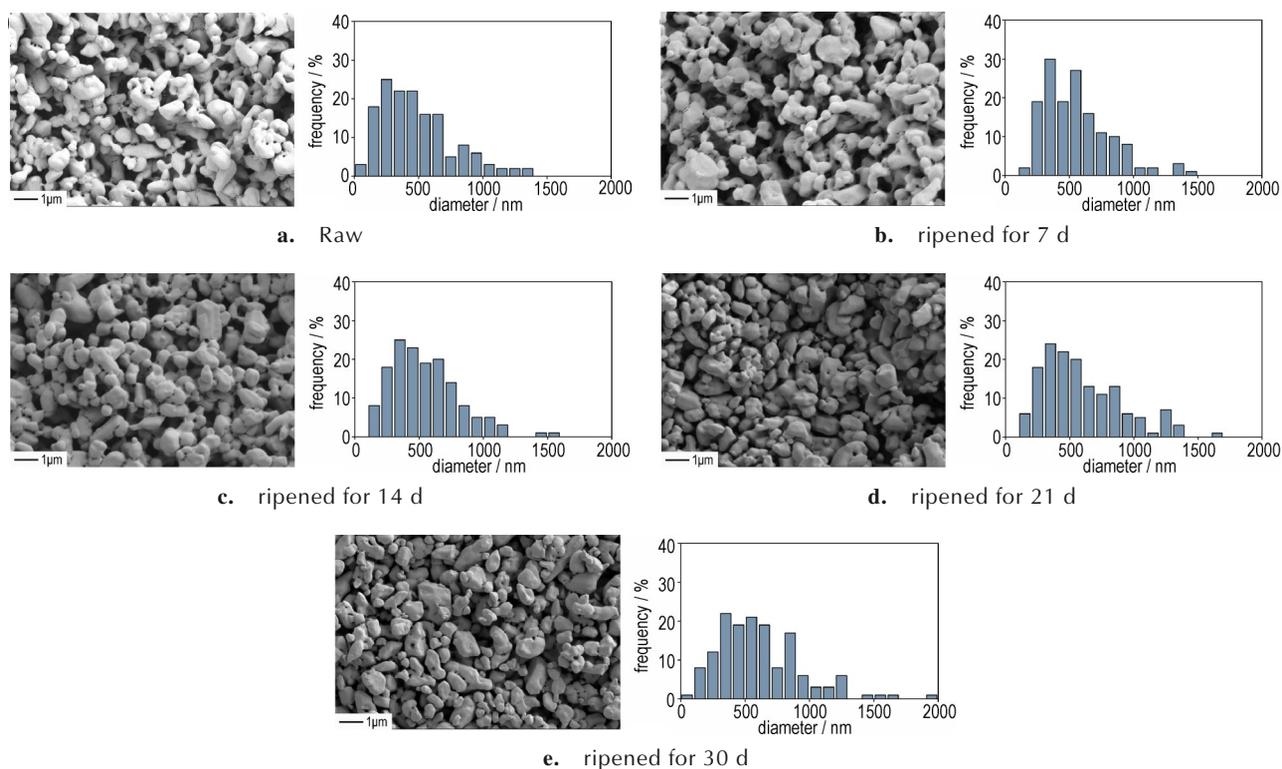


图 8 在 60 °C 90% 湿度下熟化不同时间超细 LLM-105 形态及尺寸分布

Fig.8 Morphology and size distribution of ultrafine LLM-105 aged at 60 °C and 90% humidity for different times

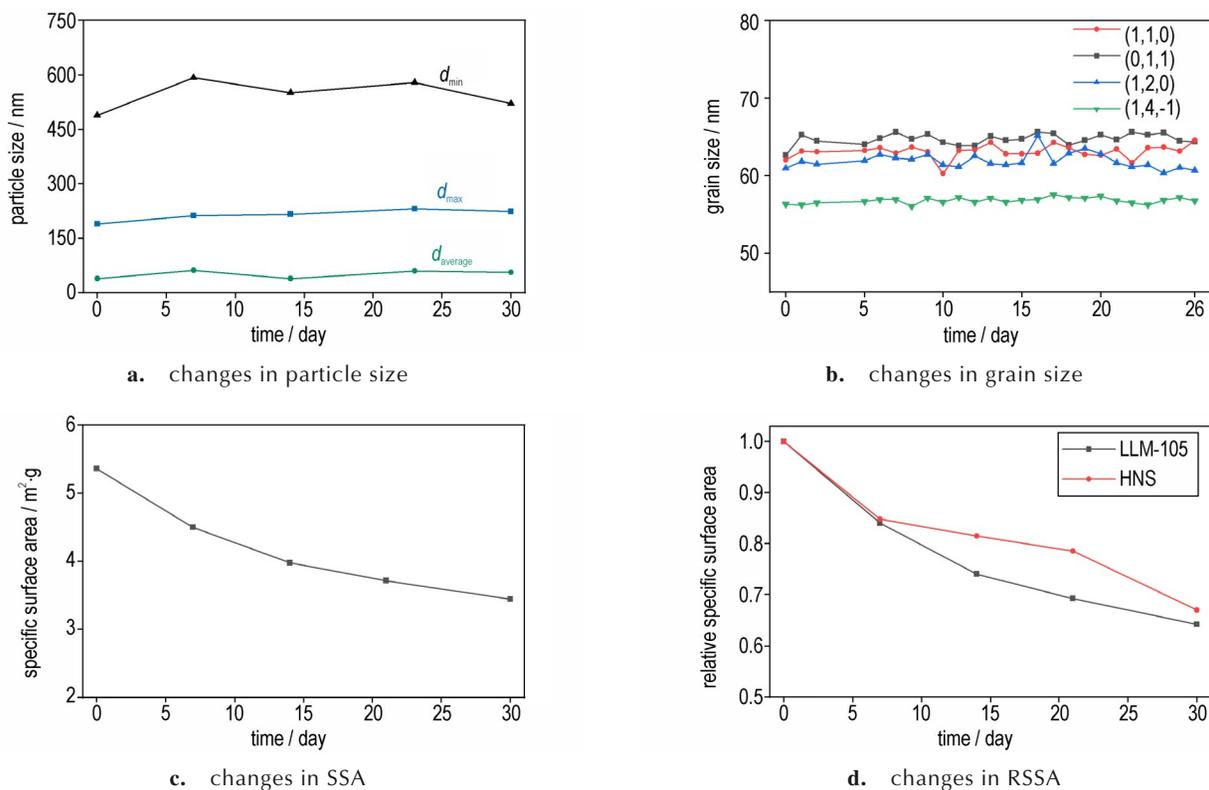


图 9 在 60 °C 90% 湿度加载下超细 LLM-105 变化情况

Fig. 9 Changes in ultrafine LLM-105 under loading at 60 °C and 90% humidity

变化情况, RSSA 为熟化后比表面积与熟化前比表面积的比值。熟化时间相同时, 超细 LLM-105 的 RSSA 比超细 HNS 下降更多, 熟化程度更高。虽然超细 HNS 的 SSA 高于超细 LLM-105, 拥有更大的热力学推动力, 但是在湿度加载下, LLM-105 溶解度更大, 更易发生 OR, 熟化动力学速率较 HNS 更快, 因此 RSSA 下降情况更显著。结果表明, 在湿度加载下, 超细炸药在水中的溶解度是影响固相熟化速率的重要因素。

图 10 为超细 LLM-105 在不同温度下的水蒸气吸附-脱附曲线。通常物理吸附过程吸附量随着温度的上升而减小, 但图 10 反映出, 随着温度的上升, LLM-105 的水蒸气吸附速率明显增加, 同时脱附速率减慢。当相对压力 p/p_0 为 0.6 时, 50 °C 的吸附值为 20 °C 的 1.27 倍。这可能是由于随着温度升高, LLM-105 在水中的溶解度升高, 超细 LLM-105 表面形成一层微溶的薄层, 导致颗粒表面状态变化, 从而使水蒸气吸附量升高。该结果暗示, 超细 LLM-105 在湿度加载下, 表面可能形成一层水膜, LLM-105 分子会溶解在水膜中。

陈明阳等^[34]同样发现了湿度加载下可溶性晶体结块现象, 其机理与超细 LLM-105 在湿度加载下的熟化机制有相似之处。基于实验结果和文献分析, 我们推测超细 LLM-105 在湿度加载下的熟化分为 4 个步骤, 如图 11 所示: (i) 超细 LLM-105 在湿度加载下, 由于化学势差异的推动颗粒表面吸附水分, 即吸湿; (ii) 超细 LLM-105 颗粒因表面水含量不断增加, 颗粒间形成液体桥或液体膜, LLM-105 分子在其中微溶; (iii) 超细 LLM-105 颗粒间的液体桥由于水分的蒸发或温度的变化而达到过饱和, 发生重结晶, 在 LLM-105 颗粒之间形成固体桥; (iv) 超细 LLM-105 颗粒间不断进行传质, 熟化长大形成大颗粒。

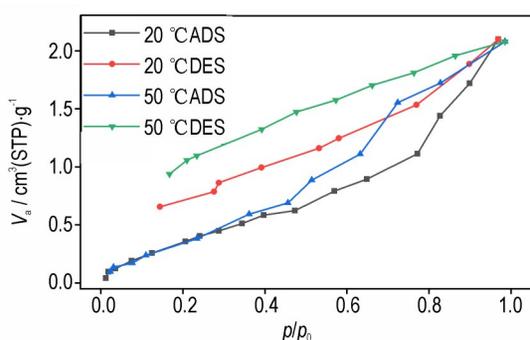


图 10 不同温度下超细 LLM-105 水蒸气吸附脱附曲线
Fig. 10 Water vapor adsorption and desorption curves of ultrafine LLM-105 at different temperatures

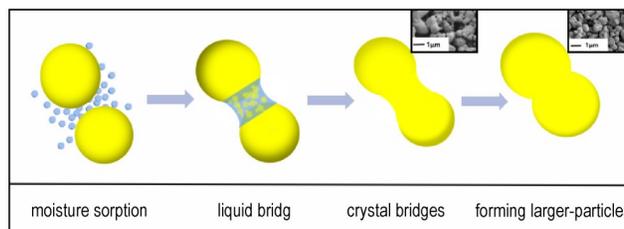


图 11 湿度加载下超细 LLM-105 固相熟化机理示意图
Fig 11 Schematic diagram of the solid-phase ripening mechanism of ultrafine LLM-105 under high humidity

温度通过加剧超细炸药表面分子热运动促进固相熟化, 因此超细炸药的分子运动能力越强, 温度对其固相熟化影响越显著。湿度通过超细炸药在水中溶解增强扩散作用促进熟化, 因此, 超细炸药在水中溶解度越高, 湿度对其固相熟化影响越显著。超细 LLM-105 炸药自身分子运动能力强, 且在水中溶解度高, 温湿双因素均为影响超细 LLM-105 固相熟化的重要因素, 这也导致在实际工程应用中, 超细 LLM-105 的固相熟化问题较为突出, 需要严格控制其储存的温湿度环境。

3 结论

温度和湿度是促进超细 LLM-105 固相熟化的重要因素。120 °C 加载 30 d, 超细 LLM-105 的平均粒径增加 22.6%, SSA 下降 41.6%, 熟化速率随 SSA 降低而减缓。温度加载下, 超细 LLM-105 的固相熟化机制包括 OR 和 SR, 并以 OR 为主导。60 °C、90% 湿度加载 30 d, 超细 LLM-105 的平均粒径增加 17.20%, SSA 下降 35.8%。湿度主要促进 OR 加快熟化速率, 具体过程包括吸湿、形成液桥、形成固桥和形成大颗粒四个步骤。超细炸药在水中的溶解度越高, 湿度对固相熟化速率的影响越显著。

本研究获得温度和湿度对超细 LLM-105 固相熟化的影响规律和机理, 可为超细 LLM-105 固相熟化科学预测及抑制策略设计奠定基础。

参考文献:

[1] 曾贵玉, 聂福德. 微纳米含能材料[M]. 中国: 国防工业出版社, 2015: 1-7.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de. Micro nano energetic materials[M]. China: Arms industry Press, 2015: 1-7.

[2] ARMSTRONG R W. Dislocation-assisted initiation of energetic materials[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2005, 2(3): 55-69.

[3] LEE R, BLOOM G, VON HOLLE W, et al. Relationship between the shock sensitivity and the solid pore sizes of TATB powders pressed to various densities[R]. Lawrence Livermore National Lab, CA (USA), 1985.

- [4] GONTHIER K A. Modeling and analysis of reactive compaction for granular energetic solids[J]. *Combustion Science and Technology*, 2003, 175(9): 1679-1709.
- [5] KHASAINOV B A, ERMOLAEV B S, PRESLES H N, et al. On the effect of grain size on shock sensitivity of heterogeneous high explosives[J]. *Shock Waves*, 1997, 7(2): 89-105.
- [6] Guixiang W, Chunhong S, Xuedong G, et al. Theoretical investigation on structures, densities, detonation properties, and the pyrolysis mechanism of the derivatives of HNS[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(7): 1318-1326.
- [7] 郁卫飞,廖龙渝,陈娅,等. TATB和HNS超细炸药的微结构和分形特性(英)[J]. *含能材料*, 2015, 23(12):1198-1201.
- YU Wei-fei, LIAO Long-yu, CHEN Ya, et al. Microstructure and Fractal Characteristics of Superfine TATB and HNS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(12):1198-1201.
- [8] 刘燕,安崇伟,罗进,等. 纳米CL-20/AP含能复合粒子的制备及性能表征[J]. *含能材料*, 2018, 26(12):1009-1013.
- LIU Yan, AN Chong-wei, LUO Jin, et al. Preparation and Performance Characterization of Nano CL-20/AP Energetic Composite Particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12):1009-1013.
- [9] 景奇佳,王晶禹,李捷,等. 纳米炸药制备及性能的研究进展[J]. *化工中间体*, 2011(1): 1-5.
- JING Qi-jia, WANG Jing-yu, LI Jie, et al. Research progress in the preparation and properties of nano explosives[J] *Chemical intermediates*, 2011(1): 1-5.
- [10] PAGORIA P F, MITCHELL A R, SCHMIDT R D, et al. SYNTHESIS OF HIGH EXPLOSIVES[J]. *Chemistry & Materials Science Progress Report*, 1997: 28.
- [11] LIU B, AN C, GENG X, et al. LLM-105 nanoparticles prepared via green ball milling and their thermodynamics and kinetics investigation[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 135: 3303-3309.
- [12] 李玉斌;黄辉;李金山;等. 一种含LLM-105的HMX基低感高能PBX炸药[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(5):1-4.
- LI Yu-bin, HUANG Hui, LI Jin-shan, et al. A new HMX-based low-sensitive high energy PBX explosive containing LLM-105 [J]. *Chin. J. Explos. Propellants*, 2008, 31(5):1-4.
- [13] HUANG C, XU J, TIAN X, et al. High-yielding and continuous fabrication of nanosized CL-20-based energetic cocrystals via electrospraying deposition [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2121-2128.
- [14] CHANG S J, WANG J N, WU H, et al. Investigation into the crystal morphology and acidity of LLM-105 in recrystallization [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022: 1-24.
- [15] JI J, WANG K, ZHU W. Prediction of the crystal structure and properties of energetic LLM-105: oxidant cocrystals: A theoretical study[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2022, 69(4): 618-629.
- [16] ZHANG Y F, ZHANG S, ZHAN L W, et al. Application of microfluidic technology on preparation of nano LLM-105 [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022: 1-15.
- [17] YANG G, HU H, ZHOU Y, et al. Synthesis of one-molecule-thick single-crystalline nanosheets of energetic material for high-sensitive force sensor [J]. *Scientific reports*, 2012, 2(1): 1-7.
- [18] 刘永刚,黄忠,余雪江. 新型钝感含能材料LLM-105的研究进展[J]. *爆炸与冲击*, 2004, 24(5):465-469.
- LIU Yong-gang, HUANG Zhong, YU Xue-jiang. Research progress on a new type of insensitive energetic material LLM-105 [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2004, 24(5): 465-469.
- [19] 付秋波,李敏,郭菲,等. 超细LLM-105短脉冲起爆特性[J]. *含能材料*, 2016, 24(9):911-914.
- FU Qiu-bo, LI Min, GUO Fei, et al. Ultrafine LLM-105 Short Pulse Detonation Characteristics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(9):911-914.
- [20] 霍欢,轩春雷,毕福强,等. 不敏感含能化合物合成最新研究进展[J]. *火炸药学报*, 2019, 42(1):6-16.
- HUO Huan, XUAN Chun-lei, BI Fu-qiang, et al. Latest research progress in the synthesis of insensitive energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(1):6-16.
- [21] HE S, ZHANG H, LI G, et al. Solid-phase ripening of hexanitrostilbene (HNS) nanoparticles: Effects of temperature and solvent vapour [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 240-247.
- [22] FOLTZ M F. Aging of pentaerythritol tetranitrate (PETN) [R]. *Lawrence Livermore National Lab. (LLNL)*, Livermore, CA (United States), 2009.
- [23] BURNHAM A K, GEE R, MAITI A, et al. Experimental and modeling characterization of PETN mobilization mechanisms during recrystallization at ambient conditions [R]. *Lawrence Livermore National Lab. (LLNL)*, Livermore, CA (United States), 2005.
- [24] 宫正,涂小珍,曾贵玉,等. 纳米TATB炸药贮存熟化机理[J]. *含能材料*, 2021, 29(3): 234-240.
- GONG Zheng, TU Xiao-zhen, ZENG Gui-yu, et al. Aging Mechanism of Nano TATB Explosive During Storage [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(3):234-240.
- [25] 詹乐武,张一帆,李营,等. 超声辅助微流控技术制备纳米LLM-105[J]. *含能材料*, 2022, 30(5):446-450.
- ZHAN Le-wu, ZHANG Yi-fan, LI Ying, et al. Ultrasonic assisted Microfluidics technology to prepare nano LLM-105 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(5):446-450.
- [26] 肖磊,宗胡曾,高寒,等. 纳米LLM-105的物化性能[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(6):825-832.
- XIAO Lei, ZONG Hu-zeng, GAO Han, et al. Physical and chemical properties of nano LLM-105 [J]. *Chin. J. Explos. Propellants*, 2021, 44(6):825-832.
- [27] LI Hong-zhen, ZHOU Xiao-qing, XU Rong, et al. Anomalous sensitivity related to crystal characteristics of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazing-1-oxide (LLM-105) [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3):178-185.
- [28] KARIM N A, GHAZALI C M R, RAMLI M M, et al. Effect of soaking time towards graphitization of empty fruit bunch (EFB) waste [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2023, 2484(1): 040005.
- [29] DHANYAPRABHA K C, JACOB B, MOHANM, et al. Magneto-electric coupling study of lead-free BaTiO₃/NiFe₂O₄ mixed and core-shell multiferroic composites [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(3):207.
- [30] IQBAL, Tahmid RAHEEN. Impact of Various Hydrophobic

- Cargoes on the Structural Properties of Pluronic-F127 Based Micelles near the Standard Critical Transition Zone [D]. The University of Texas at El Paso, America, 2021.
- [31] SINHA S K, SIROTA E B, GAROFF S, et al. X-ray and neutron scattering from rough surfaces[J]. *Physical Review B*, 1988, 38(4): 2297.
- [32] 张肖肖. 基于 ImageJ 的硬质合金晶粒度分析[J]. 机械管理开发, 2015(6):3.
- [33] EWING R G, WALTMAN M J, ATKINSON D A, et al. The vapor pressures of explosives[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 42:35-48.
- [34] CHEN M, WU S, XU S, et al. Caking of crystals: Characterization, mechanisms and prevention[J]. *Powder Technology*, 2018, 337: 51-67.

Effects of Temperature and Humidity on Solid-phase Ripening Behavior of Ultrafine LLM-105

DUAN Feng-yi, HE Shan-shan, ZHANG Hao-bin, HUANG Shi-liang, XU Jin-jiang, QI Tian-jiao, LI Shi-chun, LIU Yu

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Ultrafine 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) possesses high safety performance and low impact initiation threshold, showing promising applications in the initiation sequence. Solid-phase ripening is the main aging behavior of ultrafine LLM-105 during the storage process, which leads to the growth of particle size and performance degradation. Temperature and humidity are important environmental factors that affect solid-phase ripening, but the microscopic mechanism is still unclear. In situ small angle X-ray scattering (SAXS), Scanning electron microscope (SEM) and in situ Atomic force microscopy (AFM) were used to capture the structural evolution of ultrafine LLM-105 particles under different temperature and humidity environments, and the solid-phase ripening mechanism was analyzed. Ultrafine LLM-105 had obvious solid-phase ripening after 30 days at 120 °C, and its specific surface area (SSA) decreased by 41.6%. The ripening mechanism was dominated by Ostwald Ripening (OR), accompanied with Smoluchowski Ripening (SR). Humidity significantly accelerates the solid-phase ripening of ultrafine LLM-105 by promoting OR. After 30 days at 60 °C and 90% relative humidity, SSA decreased by 35.8%.

Key words: ultrafine LLM-105; solid-phase ripening; dynamics; temperature; humidity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023086

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos: 21975235, 22375191)

(责编:姜梅)