

文章编号: 1006-9941(2003)03-0123-04

HMX 中晶体缺陷的获得及其对热感度和热安定性的影响

黄亨建, 董海山, 舒远杰, 郝莹, 王晓川

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为了研究晶体缺陷对炸药性能的影响, 采取急速重结晶手段, 获得了缺陷类型和数目不同的 HMX 重结晶样品。利用 SEM 观察了样品的缺陷情况, 并研究了晶体缺陷对炸药感度和热安定性的影响。HMX 经过重结晶后, 其 5s 延滞期爆发点降低了 51 °C ~ 54 °C, 其热分解起始温度及相应的表观活化能明显降低, 表明晶体缺陷使 HMX 的热感度增加, 热安定性降低。

关键词: 物理化学; HMX; 结晶缺陷; 感度; 热安定性

中图分类号: TQ56

文献标识码: A

1 引言

单质炸药结晶尺寸对冲击起爆和感度的影响已有不少论述^[1,2]。单质炸药的晶体完整性(是否存在位错等缺陷)对炸药的感度和热安定性也有显著影响。例如, HMX 晶体中的位错密度在一定范围内增加时, 其冲击波感度也随之增加^[3]。Borne^[4]和 Bailou^[5]的研究表明, RDX 晶体内部空穴是引起爆炸的热点源, 并且随着缺陷数量和尺寸(介于几微米到几十微米之间)的增加, 其冲击波感度也相应增加。

此外, 单质炸药的颗粒度也影响 PBX 的物理性质和机械强度。颗粒越小, 机械强度越大^[6]。因此, 炸药的晶体特性是影响炸药配方易损性的参数之一。为减小炸药配方的易损性, 改善炸药晶体品质是一种可能的解决方法。许多文献研究了晶体的几种重要性质, 即晶体的尺寸^[7]、晶体的表面状态与形状^[8,9]以及晶体的内部缺陷数目^[4,5,10]对浇注炸药配方从冲击波转爆轰的影响, 认为这些性质在这一过程中起着重要的作用。因此, 如何控制晶体的生成以获得具有合适性质的晶体是一项有意义的工作, 而研究晶体缺陷对炸药性能的影响则是必要而且重要的基础研究工作。

晶体在生长过程中难免会形成或多或少的缺陷, 在绝大多数情况下, 缺陷都是不希望, 因此人们采取各种措施限制缺陷的形成。晶体因缺陷(如位错、孪晶和空隙等)存在而具有缺陷能, 这使得晶体处于较高的能垒而变得较为活泼, 炸药的感度因而可能提高, 热安定性可能降低。

2 实验部分

在不同温度下, 将工业品 HMX 分别溶解在二甲亚砜(DMSO)中形成饱和溶液, 然后突然冷却, 晶体就瞬时形成, 这个过程我们称之为急速重结晶, 这样得到的晶体非常细小, 而且带有缺陷, 这可以借助扫描电镜(SEM)观察, 而不同的结晶温差得到的晶体的粒度和缺陷均不一样。本实验中重结晶后两种样品为 HMX-RC40 和 HMX-RC60。

3 结果和讨论

3.1 晶体缺陷的观察

利用扫描电镜(SEM)观察了炸药晶体在重结晶前后的显微照片, 从这些照片中可以看到 HMX 经急速重结晶后, 晶体形貌发生了变化, 并且有明显缺陷。

图 2 为 HMX 在温差 40 °C 时急速重结晶的 SEM 照片, 其缺陷类型主要为空隙、凹坑和微小孔洞。孔洞的尺寸约为 0.01 μm × 0.01 μm。

图 3 为 HMX 在温差 60 °C 时急速重结晶的 SEM 照片, 其缺陷有 Y 形、耳形和孔洞等。Y 形缺陷的一

收稿日期: 2002-09-23; 修回日期: 2003-01-20

基金项目: 中国工程物理研究院科学基金资助项目(2000Z0301)

作者简介: 黄亨建(1968 -), 男, 硕士研究生, 助理研究员, 从事含能材料配方研究。

个分支尺寸约为 $15\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, 孔洞尺寸约为 $5\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, 当然还有其它尺寸。对比图 2 和图 3 不难看出二者的晶体形貌不一样, 缺陷的形状和大小也不一样, 这说明结晶温差对 HMX 急速重结晶在晶体缺陷和晶体形貌上均有较大的影响。

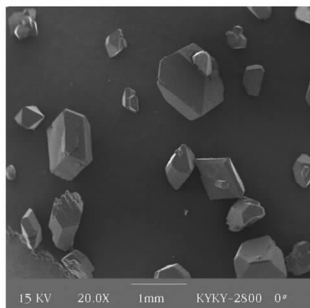


图 1 HMX 炸药晶体重结晶前的 SEM 照片

Fig. 1 The SEM picture of HMX before recrystallization

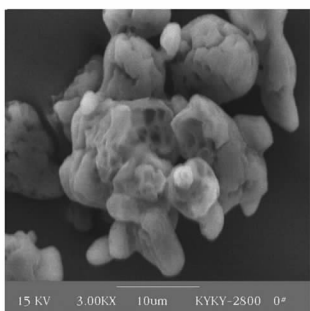


图 2 HMX-RC40 的 SEM 照片

Fig. 2 The SEM picture of HMX-RC40

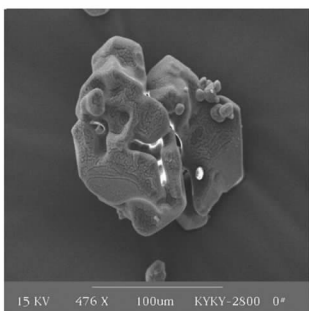


图 3 HMX-RC60 的 SEM 照片

Fig. 3 The SEM picture of HMX-RC60

3.2 重结晶对晶体粒度的影响

这种急速重结晶使得晶体变得非常细小, 表 1 中列出了晶体在重结晶前后粒度的变化。工业品 HMX 经急速结晶后其尺寸降低了 1 个数量级, 这样的结晶尺寸可能使炸药变得更敏感。

3.3 晶体缺陷对热感度的影响

本文中热感度是由 5 s 延滞期爆发点 (以下简称 5 s 爆发点) 来表示的, 我们测定了这三种炸药晶体在急速重结晶前后的 5 s 爆发点, 有关数据列于表 1。

HMX 经急速重结晶后, 5 s 爆发点降低了 $51 \sim 54\ ^\circ\text{C}$, 表明其热感度显著增加了。

这主要应归结于晶体缺陷的作用。结晶温差越大, 5 s 爆发点降低越多, 表明晶体缺陷数目越多、尺寸越大其热感度越高。当然, 也不排除晶体颗粒度减小的贡献, 实际结果应该是二者的综合作用。

3.4 晶体缺陷对热稳定性的影响

本文中我们以热重法来评判各样品的热安定性。

对 HMX 急速重结晶前后共计 3 个样品进行了 TG 分析。实验在 TGA2050 Thermo-gravimetric Analyzer 上进行, 线性程序升温速率为 $25\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。实验获得了热重 (TG) 曲线和微商热重 (DTG) 曲线。

对于工业品 HMX, 其失重分两个阶段 (见图 4)。第一阶段失重 3.8%, 第二阶段失重 95.8%。第一阶段主要应该归因于其中的杂质, 包括线性硝酸胺、RDX 和溶剂等。由于该阶段适逢 $\beta \rightarrow \delta$ 的固固转晶, 与固溶体形式存在于 HMX 中的 RDX 释放出来, 并在 TG 流动气氛的作用下和线性硝酸胺分解产物的催化下升华、熔融或者分解而损失质量。这可以从经过 DMSO 重结晶提纯 HMX 得到的两种样品的 TG 曲线均未出现两段失重得到印证。

根据热分析动力学的普适积分方程^[11]:

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T - T_0} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中, A 为指前因子; E 为表观活化能; β 为升温速率; T_0 为样品起始分解温度; $G(\alpha)$ 为机理函数的积分形式。

从 TG 曲线获得相关数据, 从机理函数表中选取各种机理函数, 用线性最小二乘法处理方程 (1), 求得各样品的表观活化能和指前因子 (见表 2), 并结合 Malek^[11] 的标准曲线和实验曲线推出工业品 HMX 和 HMX-RC60 热分解的最概然机理函数为式 (2), 而 HMX-RC40 为式 (3)。

$$G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} \quad (2)$$

$$G(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (3)$$

从 TG、DTG 曲线来看, HMX 在急速重结晶前后的热安定性有差异。重结晶后两种样品的起始失重 1% 时的温度 ($T_{1\%}$) 都提前了几十度 (表 2), 而且结晶温差越大提前越多; 相应于 $25\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 线性程序升温

条件下的热重分析的表现活化能和指前因子均有明显降低,而且结晶温差越大降低越多,说明缺陷数目越多、尺寸越大其热安定性越差。需要说明的是,对工业品 HMX,既然第一阶段失重归属于杂质,那么在考虑其上述数据时就减去了第一阶段的失重 3.8%,因而其分解 1% 的温度为 551 K。在推算机理函数和表现活化能时,也是这样处理的。而这样得到的活化能与文献值^[12] 158.4 kJ·mol⁻¹符合得很好,表明其第一阶段失重确实主要是杂质引起的。

表 1 HMX 重结晶前后的尺寸、爆点

Table 1 Grain size and explosion temperature for HMX before and after recrystallization

样品	结晶温差 $\Delta T/^\circ\text{C}$	粒度/ μm	5 s 爆点/ $^\circ\text{C}$
工业品 HMX	-	487.0	332
HMX-RC40	40	13.04	281
HMX-RC60	60	80.22	278

表 2 HMX 重结晶前后的 TG 分析结果

Table 2 Results of TG analysis for HMX before and after recrystallization

样品	$T_{1\%}/\text{K}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{Log}(A/\text{s}^{-1})$
工业品 HMX	551.0	167.5	15.0
HMX-RC40	479.0	140.4	14.0
HMX-RC60	443.0	132.1	11.7

3.5 讨论

HMX 经急速重结晶后获得了晶体缺陷,同时其粒度也降低了 1 个数量级。因此,在讨论其热感和热安定性的变化时,也要考虑到粒度减小的作用。我们知道,粒度减小,比表面增大,活性增加,其热分解温度和热爆炸温度均可能提前,换言之,其热安定性变差,热感度增加,而且粒度越小,热安定性越差,热感度越高。我们认为晶体缺陷的作用是主要因素。因为,两种重结晶样品的粒度差较大,温差 40 $^\circ\text{C}$ 急速重结晶样品(HMX-RC40)的粒度比温差 60 $^\circ\text{C}$ (HMX-RC60)的小很多,如果粒度是主要因素,其热感度就应该是后者比前者低,然而事实并非如此,因此,正是晶体缺陷的作用造成了其热感度差别。事实上,我们注意到尽管前者的粒度最小,但由于晶体缺陷类型不一样,其缺陷数目比后者少、尺寸也比后者小,正是由于晶体缺陷的影响使其 5 s 爆点比后者高,其热分解起始温度也比后者高,相应的表现活化能也比后者的相应数据略高。

可见,晶体缺陷使炸药的热感度增加,热安定性降低。事实上,晶体缺陷是晶体的薄弱环节,热分解首先从这里开始,致使其热安定性变差,热感度增加。这与文献[6]的结果是一致的。文献[6]指出:对 TATB、DATB 和 HNS 等炸药而言,晶体缺陷是最薄弱环节,热分解首先在该处开始,然后才向晶体表面扩展。

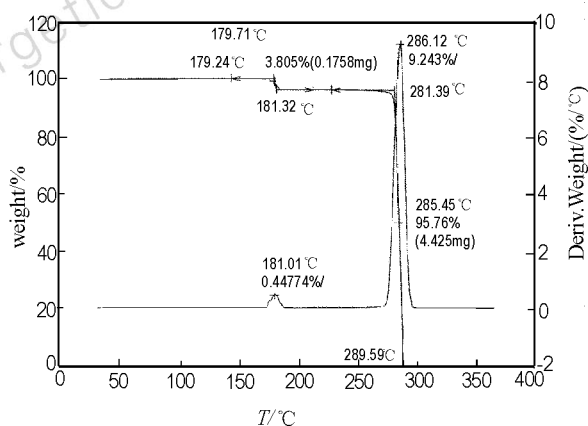


图 4 工业品 HMX 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves for HMX

4 结论

急速重结晶是获得晶体缺陷的有效手段,不同的结晶温差可能获得不同的晶体缺陷,而且其缺陷数目也可能不同。经急速重结晶后,晶体形貌也会改变,晶体粒度会降低至少 1 个数量级。

一般来说,晶体缺陷使炸药变得更敏感,其 5 s 延滞期爆点一般均会降低。晶体缺陷对炸药的热安定性有影响,一般会使炸药晶体的起始分解温度提前,相应的热分解表现活化能降低,最终使其热安定性降低。

致谢:本项工作承蒙陈娅、彭强、王茜等进行有关测试,在此对他们的辛勤劳动表示感谢!

参考文献:

- [1] Ф. А. Баум. Физика Взрыва. 1959.
- [2] Андреев К К, Беляев А Ф. Теория Взрывчатых В В Москва. 1960.
- [3] Jackson R K. UCRL-77755[R]. 1976.
- [4] Borne L. Influence of Intragranular Cavities of RDX Particle Batches on the Sensitivity of Cast Wax Bonded Explosives[A]. Proc. 10th Symposium(International) on Detonation[C], Boston, July 12 - 161, 1993, Massachusetts; 286 - 293.

- [5] Bailou F, Dartyge. Influence of Crystal Defects on Sensitivity of Explosives [A]. Proc. 10th Symposium (International) on Detonation [C], Boston, July 12 - 161, 1993, Massachusetts: 816 - 823.
- [6] Osborn A G. MHSMP81-4/HDM.
- [7] Moulard H. Particular Aspect of the Explosive Particle Size Effect on Shock Sensitivity of Cast PBX Formulations [A]. Proc. 9th Symposium (International) on Detonation [C], Portland, August 28-September 1, 1989, Oregon: 18 - 24.
- [8] Van Der Steen A C, Verbeek H J. Influence of RDX Crystal Shape on the Shock Sensitivity of PBX's [A]. Proc. 9th Symposium (International) on Detonation [C], Portland, August 28-September 1, 1989, Oregon: 83 - 88.
- [9] Borne L, Fendeleur D. Explosive Crystal Properties and PBX's Sensitivity [R]. DEA 7304 Physics of Explosives, Berchtesgaden, Germany, September 1997 and ISL Report ISL/PU358/97.
- [10] Borne L. Microstructure Effect on the Shock Sensitivity of Cast Plastic Bonded Explosives [C]. Europyro 95 Congrès International de Pyrotechnie, Tours, 5 - 9 juin, 1995, France: 125.
- [11] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [12] Орлова Е Ю. 奥克托金 [M]. 欧荣文译. 北京: 国防工业出版社, 1978. 60.

The Preparation of HMX Crystals with Defects and the Influences of Crystal Defects on Thermal Sensitivity and Stability

HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, SHU Yuan-jie, HAO Ying, Wang Xiao-chuan

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

Abstract: HMX crystals with defects of different types and populations were prepared by fast recrystallization. These obtained crystals were used to study the influences of crystal defects on thermal sensitivity and stability of HMX by explosion point measurement and thermal analysis. The morphology and defects of HMX crystals were observed by TEM technique. Experimental results show that the explosion point (5 s) of HMX decreases by 51 ~ 54 °C, and its thermal decomposition initial temperature and apparent activation energies also decline remarkably due to the existing defects in the crystals. It could be concluded that the crystal defects would deteriorate both the sensitivity to heat and the thermal stability of HMX.

Key words: physical chemistry; HMX; crystal defect; sensitivity; thermal stability

* 订阅信息 *

本刊已参加“全国非邮发报刊联合征订”,未赶上邮局订阅的订户请通过全国非邮发报刊联合征订服务部订阅。

收订单位: 全国非邮发报刊联合征订服务部

地址: 天津市大寺泉集北里别墅 17 号, 300385

电话: 022 - 23973378, 23962479; 传真: 022 - 23973378

网址: www.LHZD.com; E-mail: LHZD@public.tpt.tj.cn

也可直接向编辑部订阅。
