

文章编号: 1006-9941(2008)02-0149-04

球形化 HMX 颗粒的晶体品质与性能

徐瑞娟, 康 彬, 黄 辉, 李金山, 姜 燕, 何 芳

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 分别采用激光粒度仪、光学显微镜、高效液相色谱、X-射线衍射等方法对球形化处理前后的奥克托今(HMX)颗粒的形貌、化学纯度、晶体缺陷等晶体品质进行了表征,采用 TG-DSC 和 5 s 爆发点实验研究了其热性能,测试了其撞击感度、摩擦感度和静电感度。结果表明,球形化 HMX 颗粒基本为球形,表面光滑,颗粒透光均匀,内外缺陷少,热稳定性提高,颗粒密度分布集中,以 HMX 为基的浆状炸药的流散性明显改善,机械感和静电感度变化不明显。

关键词: 物理化学; 球形化 HMX; 晶体品质

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引 言

随着高能钝感炸药的广泛深入研究,其主体炸药的颗粒尺寸和形状要求越来越高,单质炸药晶体颗粒的表面状态与形状以及晶体缺陷对炸药性能影响也越来越受到关注。研究表明^[1-2],球形炸药颗粒可以明显提高装药密度、降低机械感度和改善成型性。奥克托今(HMX)是一种综合性能优异的单质炸药,广泛用于各种武器装药及火箭推进剂。近年来,关于球形化 HMX 的制备^[3-5]及其应用研究^[2]倍受关注。本实验采用一种简便的物理方法对 HMX 原材料进行球形化处理,并对球形化 HMX 颗粒的晶体品质和部分性能进行了表征。

2 实 验

2.1 材 料

HMX 原材料,银光化学工业公司购买,粒径分布为 300 ~ 1000 μm ,平均粒径 550 μm 。球形化 HMX,中国工程物理研究院化工材料研究所自制,通过对 HMX 原材料进行表面改性处理得到,粒径分布为 40 ~ 1000 μm ,平均粒径 330 μm 。不同粒径的 HMX 测试样品是采用水筛法将球形化处理前后的 HMX 颗粒进一步筛分获得。

2.2 仪 器

LS230 激光粒度仪(美国贝克曼公司),数字光学显微镜(济南 VISION 218-D 颗粒图象工作站),X-射线衍射仪(Philip X' Pro 型),日立 638-50 型高效液相色谱(紫外检测器),耐驰 STA449C DSC-TG 联机分析仪。

3 实验及结果

3.1 HMX 颗粒形貌

采用 LS230 激光粒度仪、光学显微镜以及图像处理技术研究球形化处理前后 HMX 颗粒的粒度分布和颗粒形貌^[6]。图 1 是采用激光粒度仪测得的球形化处理前后 HMX 颗粒的粒度分布曲线,从图 1 可以看出球形化处理前后 HMX 颗粒的平均粒径由原来的 500 μm 变为 330 μm ,粒径分布变宽,基本是正态分布。

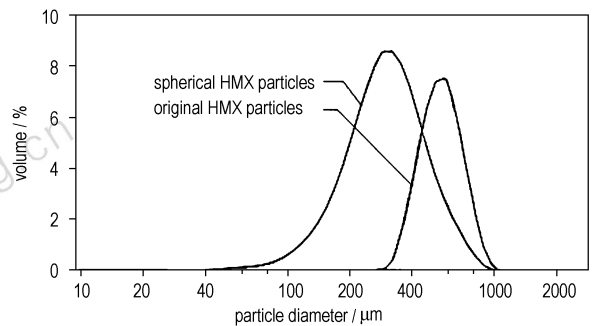


图 1 球形化处理前后 HMX 的颗粒度分布

Fig.1 Particle size distribution of original and spherical HMX particles

球形化处理前后 HMX 颗粒的数字光学显微图像如图 2 所示。从图 2 中可看出,HMX 原始颗粒表面棱角较多,透光性较差,球形化处理后,HMX 颗粒表面棱角减少,表面明显光滑,颗粒形状接近球形,颗粒的透光性较好。

球形化处理前后的 HMX 颗粒球形度的统计结果见表 1。假设分布为正态分布,分别采用 F-检验法和 u-检验法对球形化处理前后球形因子测试数据的精密度和平均值进行显著性检验,结果表明,精密度和平均值均具有显著性差异,说明球形化处理后的 HMX 颗粒的球形因子增大,与 HMX 原始颗粒相比,球形因子

收稿日期: 2007-03-14; 修回日期: 2007-12-10

基金项目: 中国工程物理研究院重大基金资助项目(2004Z0503)

作者简介: 徐瑞娟(1973-),女,副研究员,主要从事材料结构性能表征研究。e-mail: xuruijuan_xu@163.com

的精密度更高,离散性更小,进一步表明,球形化 HMX 颗粒外形更加规整均匀,与图 2 的结果一致。

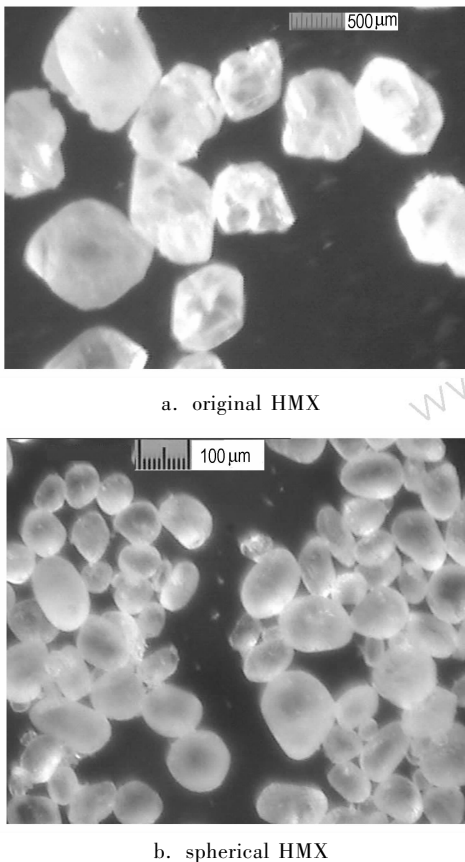


图 2 球形化处理前后 HMX 颗粒的光学显微图像

Fig. 2 Optical microscopic photographs of HMX particles

表 1 不同粒径 HMX 颗粒的球形度

Table 1 Sphericity of HMX with different particle size

| | HMX particle size and type | | | | | | | |
|-----------------------|----------------------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| | 400 ~ 450 μm | | 280 ~ 400 μm | | 180 ~ 280 μm | | 125 ~ 180 μm | |
| | original | spherical | original | spherical | original | spherical | original | spherical |
| particle number | 924 | 950 | 801 | 1109 | 417 | 508 | 455 | 179 |
| average sphere factor | 0.790 | 0.810 | 0.785 | 0.816 | 0.731 | 0.805 | 0.734 | 0.825 |
| standard deviation | 0.038 | 0.032 | 0.042 | 0.033 | 0.062 | 0.044 | 0.072 | 0.038 |
| F-test ¹⁾ | 1.405 | | 1.597 | | 2.012 | | 3.570 | |
| u-test ²⁾ | 12.158 | | 17.377 | | 20.504 | | 20.630 | |

Note: 1) $\alpha = 0.05, F_{0.95}(\infty, \infty) = 1$; 2) $\alpha = 0.05, Z_{\alpha/2} = 1.96$.

3.2 HMX 颗粒缺陷

分别采用折光系数匹配光学显微镜法和 X-射线衍射 (XRD) 表征 HMX 颗粒的内部缺陷和表面缺陷,并通过液相色谱和密度梯度法分析球形化处理前后 HMX 颗粒的化学纯度和颗粒密度。

选择与 HMX 折光系数相近且不溶解 HMX 的溶剂做为介质,将 HMX 颗粒分散在该介质中,然后通过光学显微镜观察,得到折光系数匹配光学显微图片,如图 3 所示。比较图 3a 和图 3b, HMX 原始颗粒 (图 3a) 形状不规整,表面粗糙,棱角较多,晶粒多为孪晶或聚晶,图中黑色不透光区是由颗粒内部晶界交错和溶剂包含物所致。图 3b 中 HMX 颗粒基本为球形,表面光滑,部分表面有凹坑,颗粒透光均匀,内部无晶界交错和溶剂包含物,球形化处理可以使 HMX 的内部缺陷 (如孪晶、内部包藏物等) 明显减少,晶体品质得到改善。

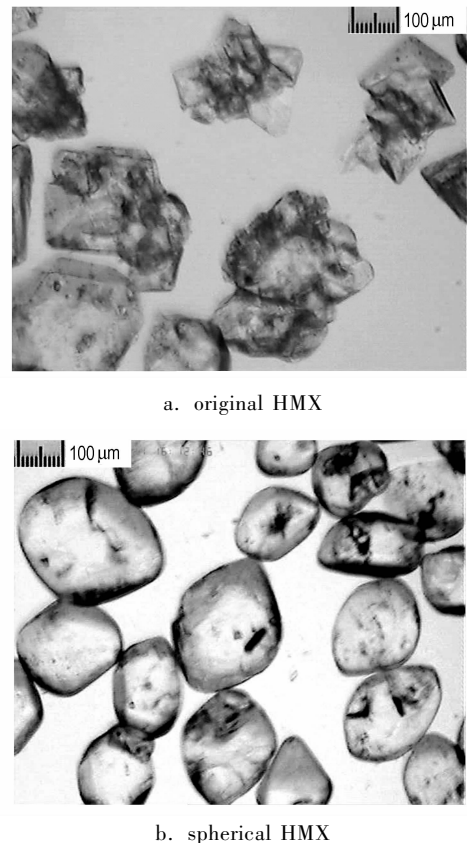


图 3 HMX 颗粒的折光匹配光学显微镜图片

Fig. 3 Optical microscopic graphs with matching refractive index for HMX particles

图 4 是球形化处理前后 HMX 颗粒的粉末 X-射线衍射谱图。从图 4 数据可看出,球形化处理前后 HMX 的峰位 (2θ 值) 没有发生变化,与 β -HMX 的标准谱图完全一致,表明球形化处理并没有改变 HMX 的 β 晶型。但球形化 HMX 各衍射峰的相对强度发生明显改变,原始 HMX 样品各峰强度分布比较均等,且各峰的绝对强度相对于球形化 HMX 的较小。球形化 HMX 衍射峰的峰强度分布比较集中,面指数为 (101) 面族 ($2\theta = 20.5^\circ$) 的衍射强度远远大于其它面的衍射强

度,并且该峰的半高宽值明显比原始 HMX 的小。造成以上现象的原因正在做进一步深入研究,初步分析认为,原始 HMX 颗粒形状不规整,各晶面的混乱度较高,使得各个晶面接受入射光的机率接近,因此各衍射峰的强度比较均等,而对于表面光滑的球形颗粒,存在明显的择优取向现象,只有个别晶面接受入射光的机率较高。另外,原始 HMX 颗粒中孪晶、聚晶现象比较严重,多晶粒的镶嵌结构会引起入射光束发散、色散和消光现象,这些均会造成衍射强度降低,衍射峰变宽。因此,从 XRD 测试结果也可以看出球形化处理可以使 HMX 颗粒的晶体缺陷减少。

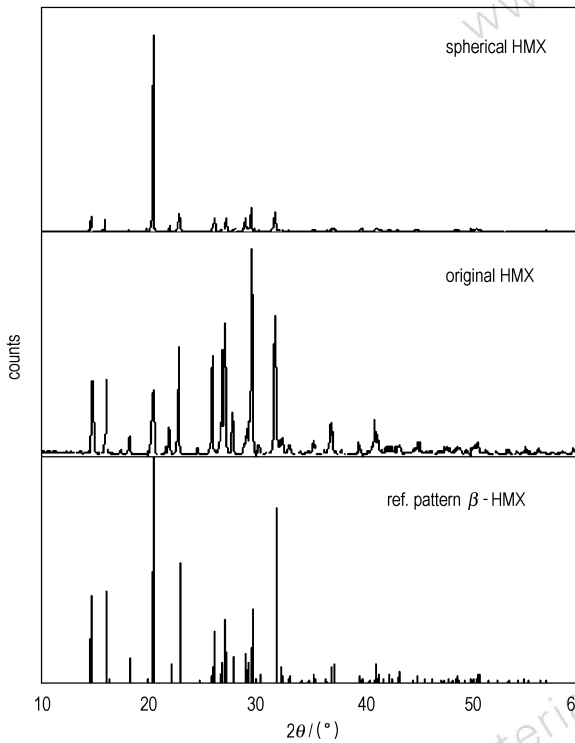


图4 125 ~ 180 μm HMX 颗粒的 XRD 谱图

Fig. 4 X-ray patterns of 125 - 180 μm HMX particles

采用高效液相色谱对球形化处理前后 HMX 颗粒的化学纯度进行测试,HMX 的含量分别为 99.45%, 99.50%,表明球形化处理对 HMX 的纯度没有影响。

颗粒表观密度是晶体缺陷的宏观表现,采用密度梯度法分析了球形化处理前后 HMX 的颗粒密度及密度分布。结果(图5)表明,原始 HMX 颗粒在密度管中的分布较宽,而球形化 HMX 的分布较窄,颗粒密度比较集中,经标准密度浮子校正测得的球形化 HMX 的平均颗粒密度(表2)大于 HMX 原材料。

从以上表征结果来看,HMX 原材料经过球形化处理,表面棱角被消蚀,聚晶颗粒被分散,缺陷多的颗

粒被破坏,颗粒密度分布更为集中,颗粒缺陷减小,晶体品质提高。

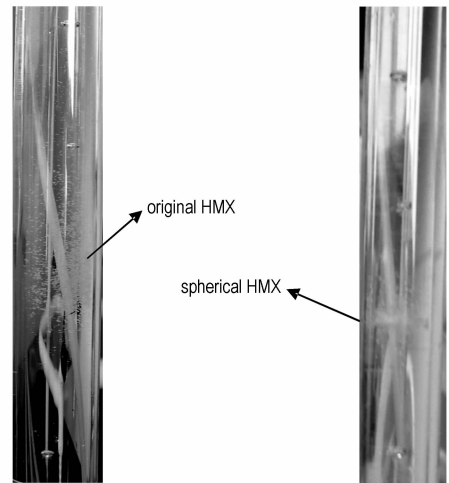


图5 180 ~ 280 μm HMX 颗粒在密度梯度管中的分布

Fig. 5 Density distribution of 180 - 280 μm HMX particles in density gradient tube

表2 HMX(180 ~ 280 μm) 的颗粒密度

Table 2 Particle density of HMX(180 - 280 μm)

| sample | density distribution | mean density |
|---------------|----------------------------------|---|
| | $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $(\pm 0.0005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})$ |
| original HMX | 1.8974 - 1.9013 | 1.8997 |
| spherical HMX | 1.8996 - 1.9013 | 1.9005 |

3.3 HMX 颗粒流散性

将球形化处理前后的 HMX 颗粒用水配制成 60% 固体含量的浆状炸药进行流散性实验,结果表明,由球形化 HMX 的配制的浆状炸药搅拌阻力较小,而由 HMX 原始颗粒配制的浆状炸药难以搅拌,说明球形化 HMX 颗粒的流散性较好。

3.4 HMX 颗粒的热性能

采用 DSC-TG 实验和 5 s 延滞期爆发点实验测试球形化处理前后 HMX 颗粒的热性能,球形化处理前后 HMX 的 TG-DSC 曲线如图 6 所示。从图 6 可以看出,HMX 原始颗粒和球形化 HMX 颗粒在加热过程中有两种热效应,一种是固相晶型转变吸热峰,一种是分解放热峰。球形化处理前后,HMX 颗粒的放热峰温度没有变化,TG 曲线完全一致,表明球形化处理不影响 HMX 的分解特性,但球形化 HMX 颗粒的固相晶型转变温度升高,表 3 列出不同粒径 HMX 的 DSC 吸热峰温度。在所测试的 HMX 颗粒粒径范围内(125 ~ 450 μm),粒径越小,吸热峰温度也越高。说明 HMX 颗粒的粒径和形状对于其晶型转变温度有一定影响。

5 s 延滞期爆发点测试结果(见表 4)表明,球形化处理 HMX 颗粒的 5 s 爆发点温度升高。

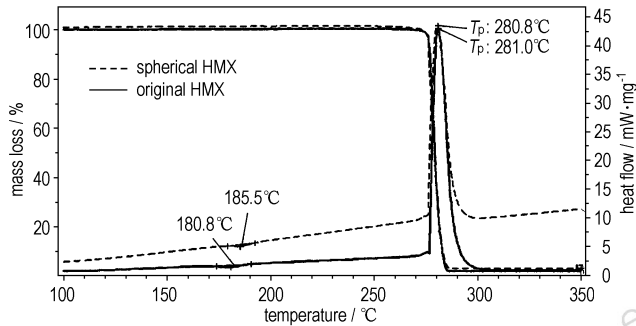


图 6 球形化处理前后 HMX(180~280 μm)的 TG-DSC 曲线
Fig. 6 TG-DSC curves of original HMX particles(180~280 μm)

表 3 HMX 颗粒的 DSC 晶相转变温度

Table 3 The polymorphic transformation temperature of HMX particles by DSC (°C)

| sample | particle size/μm | | | |
|---------------|------------------|---------|---------|---------|
| | 450~355 | 355~280 | 280~180 | 180~125 |
| original HMX | 177.1 | 179.0 | 180.8 | 184.9 |
| spherical HMX | 182.6 | 185.9 | 185.5 | 188.0 |

表 4 HMX 5 s 爆发点实验数据

Table 4 5 s Explosion temperature of HMX particles

| particle size/μm | 5 s explosion temperature(±1 °C) | |
|------------------|----------------------------------|---------------|
| | original HMX | spherical HMX |
| 450~355 | 311.1 | 315.3 |
| 280~180 | 309.8 | 314.2 |

以上热分析实验结果表明,球形化处理可提高 HMX 颗粒的热稳定性。原因是球形化处理使得 HMX 颗粒的晶体缺陷减少,晶型更接近 β-HMX 的理想单晶状态,因此其相变温度就会升高。根据热力学理论,晶体缺陷减少,相应反应热点减少,对外界的快速热刺激响应迟缓,所以表现为球形化 HMX 颗粒的 5 s 爆发点温度升高。

3.5 HMX 颗粒的感度表征

采用 GJB772A-97 方法 601.1 撞击感度爆炸概率法(落锤质量(10±0.010) kg,落高(250±1) mm,药量(50±1) mg)、方法 602.1 摩擦感度爆炸概率法(摆锤质量(1.5±0.01) kg,摆角 90°±1°,药量(20±1) mg)和 GJB2178-94 方法 107 静电感度试验(药量(15±0.1) mg)测试球形化处理前后 HMX 颗粒的撞击感度、摩擦感度、电火花感度,结果见表 5 和表 6。与 HMX 原材料相比,球形化 HMX 的撞击感度、摩擦感度没有明显变化,静电感度略有降低。

表 5 180~280 μm HMX 颗粒的撞击感度和摩擦感度

Table 5 Impact and friction sensitivities of 180~280 μm HMX particles

| sample | impact sensitivity | | friction sensitivity | |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|
| | explosion probability/% | 95% confidence interval | explosion probability/% | test number |
| original HMX | 68 | 0.47, 0.85 | 90 | 10 |
| spherical HMX | 72 | 0.51, 0.88 | 90 | 10 |

表 6 180~280 μm HMX 颗粒的静电感度

Table 6 Electrostatic sensitivity of 180~280 μm HMX particles

| sample | 50% firing | 50% firing | standard |
|---------------|------------|--------------------------|--------------|
| | voltage/kV | energy/J | deviation/kV |
| original HMX | 5.095 | 3.963 × 10 ⁻¹ | 0.429 |
| spherical HMX | 5.262 | 4.224 × 10 ⁻¹ | 0.440 |

4 结 论

采用物理方法对 HMX 进行球形化处理,不仅能使 HMX 颗粒的外形得到明显改善,球形度增大,而且还使 HMX 颗粒的表面和内部缺陷大大减少,颗粒密度分布更集中,晶体品质得到提高,热稳定性改善,浆状炸药的流散性明显提高,但机械感度和静电感度变化不明显。

参考文献:

- [1] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [2] Tamar Kaully, Benjamin Keren. Paste Explosive Based on Rounded HMX: Rheology, Sensitivity, and Mechanical properties[C] // 2000 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, 2000, San Antonio, Texas.
- [3] 高艳阳, 叶毓鹏. HMX 球形化工艺[J]. 火炸药学报, 1998(4): 14-15.
GAO Yan-yang, YE Yu-peng. Process for Spheroidization of HMX [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1998(4): 14-15.
- [4] 付廷明, 杨毅, 李凤生. 球形超细 HMX 的制备[J]. 火炸药学报, 2002(2): 12-13.
FU Ting-ming, YANG Yi, LI Feng-sheng. Preparation of HMX microsphere [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2002(2): 12-13.
- [5] Kim Kwang-Joo, Kim Kap-Mo, Lee Jung-Min. Microparticle formation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane by crystallizations with ultrasound[C] // Int. Annu. Conf. ICT, 32nd(Energetic Materials), 2001:124/1-124/5.
- [6] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 等. HMX 晶体颗粒球形度的定量表征[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 280-282.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Quantitative Characterization of HMX Particle Sphericity[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hangneng Cailiao), 2006, 14(4): 280-282.

- nitration reaction of tetraacetylhexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 168 - 170.
- [7] Tamotsu Kodama Fuji, Masahiro Tojo Kurashiki, Masanori Ikeda Fuji. Hexaazaisowurtzitane derivative and method for product the same[P]. US 6472525 B1, 2002.
- [8] 陈联忠, 方涛. 六苄基六氮杂异伍兹烷氢解工艺的改进[J]. 火炸药学报, 2002, 29(4): 29 - 31.
CHEN Lian-zhong, FANG Tao. Energetic materials, investigation on hydrogenolysis of hexabenzylhexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 29(4): 29 - 31.
- [9] Nielsen A T, Nissan R A, Vanderah D J, et al. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.05.9.03.11]dodecanes from glyoxal and benzylamines[J]. *J Org Chem*, 1990, 55: 1459 - 1466.
- [10] Wardle R B, Edward L W. Hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.05.9.03.11]dodecane[P]. US 5739325, 1998.

Hydrogenolysis of Triacetyltribenzylhexaazaisowurtzitane and Tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane

HAN Wei-rong¹, OU Yu-xiang², ZHANG Xue-hong¹, HUANG Xing², MOU Wei¹, GAO Yan-lei¹

(1. Department of Chemistry, College of Shijiazhuang, Shijiazhuang 050035, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADBIW) was the debenzylated compound of hydrogenolysis of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW). Triacetyltribenzylhexaazaisowurtzitane (TATBIW) was the partial debenzylated compound of hydrogenolysis of HBIW. The influence of TATBIW on the hydrogenolysis of TADBIW were studied. Results show that TATBIW is less stable than TADBIW and easily decomposes in formic acid, and its by-products inhibit the hydrogenolysis of TADBIW. The amount of catalyst is increased to 1%, the final product triacetyltriformylhexaazaisowurtzitane (TATFIW) is obtained.

Key words: organic chemistry; tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADBIW); triacetyltribenzylhexaazaisowurtzitane (TATBIW); hydrogenolysis; catalyst

(上接 152 页)

Crystal Quality and Properties of Spherical HMX

XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, LI Jin-shan, JIANG Yan, HE Fang

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

Abstract: The crystal quality and properties of spherical HMX such as particle size distribution, morphology, particle defects, chemical purity, thermal properties and sensitivities were characterized by laser light scattering, optical microscopic, optical microscopic with matching refractive index, density gradient technique, differential scanning calorimetry (DSC) and sensitivity tests. Results show that the crystal quality of HMX particles is improved after being spherically disposed. Comparing with original HMX particles, spherical HMX particles become more round and more smooth, their internal and surface defects are reduced, the particle diaphaneity is better, the particle density distribution becomes narrow, thermal stability and rheology of explosive based on spherical HMX particles are improved.

Key words: physical chemistry; spherical HMX; crystal quality