

文章编号: 1006-9941(2010)05-0505-05

球形化 HMX 制备及性能研究

徐容, 李洪珍, 黄明, 聂福德, 陈娅

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 对溶剂侵蚀法进行了改进, 获得了一种能够制备表面光滑球形 HMX 晶体颗粒的方法。用光学显微镜、扫描电镜和激光粒度仪表征了球形 HMX 的粒度和形貌, 采用差示扫描量热法(DSC)比较了球形化前后 HMX 的热性能, 用标准容器法和压缩刚度法分别测试了球形化前后 HMX 晶体的堆积密度和力学性能。研究表明, 球形化后 HMX 呈球形度高, 表面光滑, 该方法不改变原有 HMX 的颗粒粒径分布, 对热性能和机械感度未产生影响, 但可将松装堆积密度提高 13% 以上, 力学性能也得到了明显改善。

关键词: 物理化学; 球形 HMX; 堆积密度; 力学性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.006

1 引言

高聚物黏结炸药(PBX)是高固含量的高填充颗粒的复合材料^[1-3]。如何在维持或降低产品感度的同时增加炸药的固含量以提高 PBX 的能量水平是需要解决的关键技术之一。奥克托今(HMX)爆速高、密度大、爆轰性能良好, 已广泛用于各种高性能武器装药及火箭推进剂, 对普通 HMX 的球形化处理可以提高炸药颗粒有效堆积密度和流散性, 从而提高 HMX 在 PBX 装药中的固含量, 对提高 PBX 装药的能量具有重要意义。

国内外对 HMX 的球形化制备和应用进行了许多研究。高艳阳^[4]等以硝酸为溶剂, 用重结晶方法制得了 4 个级别的 HMX 球形化晶体, 但溶剂消耗量大, 成本高。徐瑞娟^[5-6]等也对球形 HMX 晶体颗粒进行了研究, 认为球化 HMX 球形度增加, 晶体品质得到提高。Brone lionell^[7]在特殊溶剂中用简单混合搅拌使 HMX 和 RDX 颗粒球形化, 虽然简单, 但混合条件太温和而不能达到较好的球形化效果。Dovrat Sharabi^[8]也用机械磨损和粉末颗粒的部分溶解制备了球形化炸药粒子。

本课题组近年也在炸药晶体球形化方面开展了一些工作, 如 2007 年采用溶剂侵蚀法获得了球形化 RDX 晶体颗粒, 但同时颗粒表面留下了很多刻蚀痕

迹, 出现了较多的沟纹和半闭合孔洞, 颗粒表面很粗糙, 这样的表面特性不能有效改善浇注炸药的流变性能。为获得表面光滑的球形化 HMX, 本课题组对传统的溶剂侵蚀法进行了改进, 应用特殊溶剂和专用装置, 采用合适的工艺条件对原料 HMX 进行了球形化处理, 获得了球形化 HMX。比较了球形和原料 HMX 的堆积密度、热性能、机械感度和力学性能。

2 球形化原理

根据溶解-沉淀平衡原理^[9], 晶体的突出部分, 象棱角部分, 优先被不饱和度小的溶液(浓度略低于平衡溶解度)所侵蚀、磨损; 另外, 在机械搅拌作用下, 液体对固体的冲刷或固体颗粒之间的碰撞、摩擦也将钝化棱角, 使之圆滑, 结果均可使晶体球形化。

利用溶剂侵蚀法球化炸药, 此时体系可看作由环境相、晶相和界面相组成。设晶核为球形, 半径为 R_a , 到达临界晶核时, 体系中环境相、晶相及界面相处于平衡状态。临界晶核半径 R_c 与溶液过饱和度 σ 的关系如下:

$$R_c \approx (2\gamma V) / (RT\sigma) \quad (1)$$

其中, γ 为表面张力, $N \cdot m^{-1}$; V 为 1 mol 炸药晶体体积, $m^3 \cdot mol^{-1}$; R 为阿伏加德罗常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为热力学温度, K 。由式(1)可见, 晶核的尺寸越小, 要维持其稳定存在需要的过饱和度就越大。即, 若过饱和度一定时, 凡是晶核尺寸小于 R_c 的就要溶解掉, 对形状不规则的大晶体, 由于其晶角或晶轮处的曲率半径较小, 降低溶液的过饱和度时, 首先易发生溶解作用, 从而使晶体趋于球

收稿日期: 2010-06-08; 修回日期: 2010-07-12

基金项目: 国家安全重大基础研究 973(No. 613830103)

作者简介: 徐容(1971-), 女, 副研究员, 主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: xurwjy@sina.com

形。晶体颗粒在溶液中的球形化过程,实际上是颗粒表面溶解/析出的动态过程,在优先溶蚀棱角的过程中,颗粒表面也会受到损伤。

3 实验方法

3.1 原材料

原料 HMX 为购买 805 厂的一级 HMX,经筛分得到 40 目筛上(HMX-A)和 60 目筛下(HMX-B)两种不同颗粒度的样品。

3.2 球形化实验

分别将 HMX-A 和 HMX-B 两种晶体加入某种溶剂中,快速搅拌 2 h,形成 HMX 的近饱和溶液后,缓慢滴加一定量的溶剂,使溶液有一定的不饱和度,将晶体的棱角溶解,使晶体进一步球形化。最后,用一种新的溶剂对晶体的表面进行抛光处理,使晶体更加光滑,流散性增加。最后得到的球形化 HMX 经洗涤、过滤、干燥后直接用于测试。分别编号为: Q-HMX-A(原料为 40 目筛上,Q-HMX-B(原料为 60 目筛下)。

3.3 HMX 表征实验

用桂林光学仪器厂 XJP-H200 光学显微镜和中科院科学仪器厂 KYKY-2800 扫描电镜对大颗粒原料 HMX 及 Q-HMX-A 和 Q-HMX-B 进行了表征。用美国贝克曼库尔特公司 Coulter LS-230 激光粒度仪测试了 HMX 样品的粒径分布。按 GJB772A-1997 方法 402.3 测试了原料 HMX 和球形化 HMX 的松装堆积密度。用差示扫描量热法(DSC)测试了不同样品的 DSC 曲线。

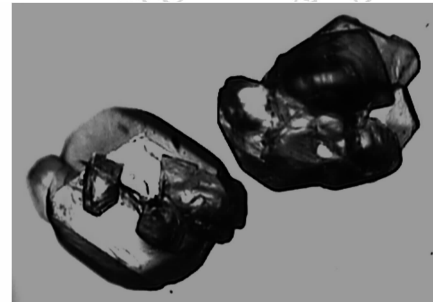
按 GJB772A-1997 方法 601.1、601.2 和 602.1 测试原料 HMX 及 Q-HMX-A 和 Q-HMX-B 晶体的撞击感和摩擦感度。撞击感度(爆炸百分数)测试条件为落锤质量为 2 kg,落高 25 cm,撞击感度(特性落高)测试条件为落锤质量为 2 kg,摩擦感度测试条件为摆锤质量 1.5 kg,摆角 90°。

采用李明^[10]提出的压缩刚度法来评价球形化前后 HMX 晶体的颗粒凝聚强度。实验装置采用类似模压模具的装置,其中压头的直径和模套的内径均为 15 mm,之间为间隙配合,套筒壁厚为 10 mm,模套材料选用不锈钢。准确称量颗粒样品装填于压缩装置模套中,轻微振动后量取其初始装填高度,然后将压缩装置置于 INSTRON5582 材料试验机的上下压板之间,实验加载速度为 0.5 mm·min⁻¹。测其压缩应力-压缩率曲线。

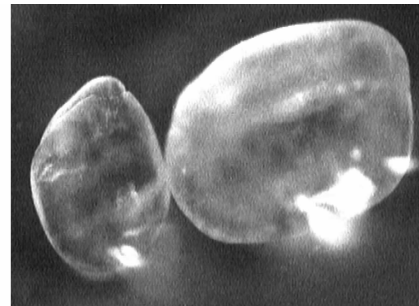
4 结果与讨论

4.1 形貌与颗粒度表征

原料 HMX 和球形化 HMX 的光学显微(OMS)和扫描电镜(SEM)照片分别如图 1 和图 2 所示。



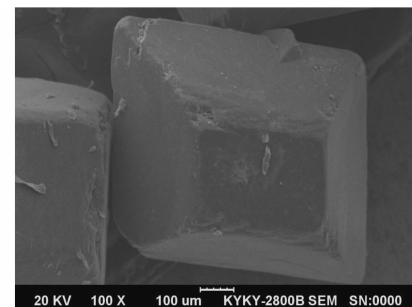
a. raw HMX(HMX-A)



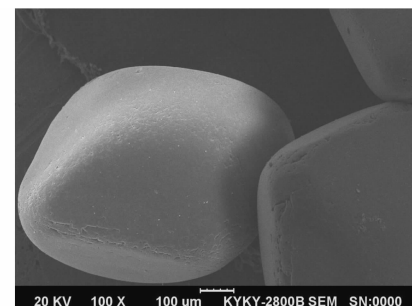
b. rounded HMX(Q-HMX-A)

图 1 原料 HMX 和球形化 HMX 的 OMS 照片

Fig.1 OMS photographs of raw HMX and rounded HMX



a. raw HMX(HMX-A)



b. rounded HMX(Q-HMX-A)

图 2 原料 HMX 和球形化 HMX 的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of raw HMX and rounded HMX

用 Coulter LS-230 激光粒度仪分析了原料 HMX 和球形化 HMX 的粒径分布,计算了粒度跨度,结果见表 1。粒度跨度计算公式^[11]: $S = (d_{90} - d_{10}) / 2d_{50}$ 。式中, S 为粒度跨度, d_{10} 、 d_{90} 分别为由小到大体积分数累积到 10% 和 90% 时的颗粒度。

表 1 原料 HMX 和球形化 HMX 的粒度

Table 1 Particle size of raw and rounded HMX

sample	average size/ μm	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	size span
HMX-A	687.6	503.7	902.0	0.30
Q-HMX-A	673.7	424.4	976.3	0.41
HMX-B	227.8	49.75	377.6	0.72
Q-HMX-B	237.7	89.16	378.5	0.63

从图 1 和图 2 可以看出,用新方法制备的球形 HMX,不仅棱角被去掉,颗粒变成圆形,而且表面光滑,刻蚀痕迹减少。从表 1 还可看出,不同粒径的 HMX 球化后粒径分布的基本特征没有改变,细颗粒(HMX-B)球化后其 d_{10} 明显增加,粒度跨度减小。这是因为,在同一溶剂和溶质中,半径小者溶解度大些,该溶液中同时存在着颗粒大小不一的晶体,对半径大者若恰好饱和,则对半径小者尚未饱和,这样将发生小晶体的溶解,大晶体同时长大。因此球化后小晶体溶解使 d_{10} 明显增大,粒度跨度减小,平均粒径略有增加。而粗颗粒(HMX-A)球化后平均粒径略有下降,粒度跨度增大。这是因为粗颗粒中不存在小晶体,没有小晶体的溶解过程,而其中相对较小的晶体棱角被溶剂侵蚀,因此颗粒粒径减小。而相对较大的晶体在棱角被溶解的同时,也有一个结晶长大的过程,因此出现了 d_{10} 降低, d_{90} 长大,粒度跨度变大的现象。

4.2 松装堆积密度

用标准容器法测试了原料和球化 HMX 的松装堆积密度,结果见表 2。

从表 2 可以看出,用新方法制备的球形 HMX,松装堆积密度大幅度提高。

表 2 原料 HMX 和球形 HMX 的松装堆积密度

Table 2 Packing density of raw and rounded HMX

sample	packing density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
HMX-A	1.01
Q-HMX-A	1.15
HMX-B	0.97
Q-HMX-B	1.12

4.3 热性能

按 GJB502.1 方法,在气氛 N_2 、流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、

升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下测得原料和球形化 HMX 的 DSC 曲线,见图 3。

从图 3 可以看出,原料和球形化 HMX 的 DSC 曲线趋势基本一致,且其峰值均约为 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。这是因为球形化工艺只是对 HMX 的表面进行处理,不影响 HMX 颗粒内部品质,所以其热性能基本相同。

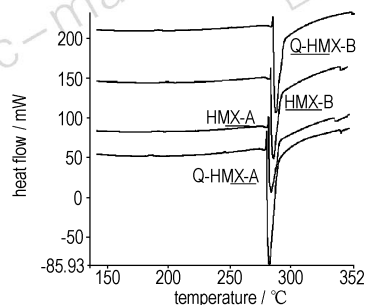


图 3 原料 HMX 和球形 HMX 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of raw and rounded HMX

4.4 感度测试

不同粒径 HMX 样品的感度测试结果见表 3。

表 3 结果表明,不同粒径原料和球化 HMX 的感度变化不大。这也是因为球形化工艺只是对 HMX 的表面进行处理,不影响 HMX 颗粒内部品质,所以其感度变化也不大。

表 3 原料 HMX 和球形 HMX 的感度

Table 3 Sensitivity of raw and rounded HMX

sample	impact sensitivity		friction sensitivity/%
	explosion probability/%	H_{50}/cm	
HMX-A	16	36.9	80
Q-HMX-A	12	29.9	100
HMX-B	4	41.8	76
Q-HMX-B	16	35.5	52

4.5 压缩刚度

用压缩刚度法测试了不同粒径原料和球化 HMX 的压缩力-位移曲线,结果见图 4 和图 5。

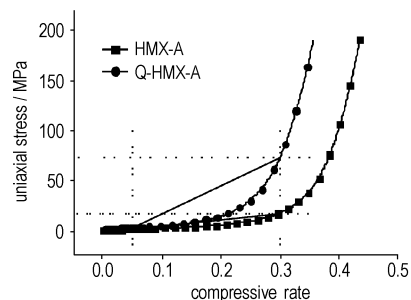


图 4 粗 HMX 球化前后的压缩力-位移曲线

Fig. 4 Uniaxial stress vs compressive rate for raw and rounded coarse HMX

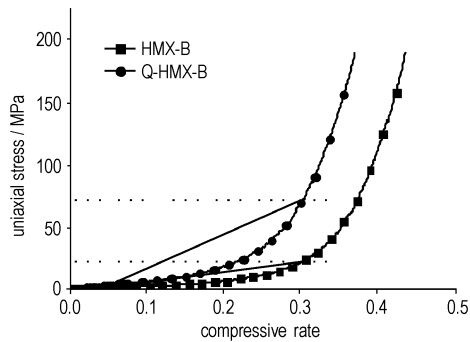


图5 细 HMX 球化前后的压缩力-位移曲线

Fig.5 Uniaxial stress vs compressive rate for raw and rounded fine HMX

从图4和图5的压缩应力-压缩率曲线可以明显看出 HMX 晶体颗粒在球化前后力学特性的差异。压制过程可以分为三个阶段:即重排,破碎和压实。

李明^[10]指出,晶体颗粒凝聚强度可用“破碎-重排”过程中的初始割线模量 E_{ISM} 来表示。初始割线模量 E_{ISM} 按式(1)计算:

$$E_{ISM} = (\sigma_{f_2} - \sigma_{f_1}) / (\varepsilon_{f_2} - \varepsilon_{f_1}) \quad (1)$$

式中, E_{ISM} 为初始割线模量, GPa; $\sigma_{f_2}, \sigma_{f_1}$ 分别代表第二阶段结束和开始时的单轴压缩应力, MPa; $\varepsilon_{f_2}, \varepsilon_{f_1}$ 分别代表第二阶段结束和开始时的压缩率; 其计算公式为:

$$\varepsilon_{f_2}, \varepsilon_{f_1} = \Delta L / L_0 \quad (2)$$

式中, ΔL 为压缩位移, mm; L_0 为样品初始填充高度, mm。

用式(1)和式(2)计算出粗 HMX 球化前后的初始割线模量分别为 61.2 MPa 和 282.5 MPa, 细 HMX 球化前后的初始割线模量分别为 81.8 MPa 和 264.1 MPa。这表明, 球化后 HMX 晶体颗粒呈球形, 表面光滑, 晶体颗粒间具有更好的滑移特性, 有利于重排, 颗粒的凝聚强度显著提高; 而非球形颗粒由于尖锐的棱角作用, 在外力作用下, 棱角会率先破碎, 凝聚强度较低。李明^[11]用压缩刚度法测试了钝化 RDX 的晶体凝聚强度, 其钝化后颗粒的凝聚强度得到了显著提高, 冲击波感度降低。球形化前后 HMX 冲击波感度的变化研究将另文论述。

5 结论

用新方法制备出了趋于球形而且表面光滑的 HMX 晶体颗粒, 该球化 HMX 松装堆积密度比原料 HMX 提高 13% 以上, 流散性好, 球化后 HMX 颗粒内

部品质并无变化, 热性能和感度与原材料基本一致。球形化后的 HMX 晶体由于其外部品质得到明显改善, 颗粒的凝聚强度显著提高。

致谢: 三所工程可靠性研究室李伟、吴东力进行了扫描电镜测试, 三所材料化学研究室辛芳等测试了颗粒度和松装堆积密度, 周建华测试了 DSC 曲线, 对以上同志给予的大力协助, 特此致谢!

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Heijden A E D M van der, Bouma R H B. Shock sensitivity of HMX/HTPB PBXs: Relation with HMX crystal density [C] // 29th International Annual Conference of ICT, June 30 - July 3, 1998, Karlsruhe, Germany.
- [3] Bouma R H B, Hordijk A C, Scholtes J H G. Relation between damage at low velocity impact, and mechanical properties and explosive loading of plastic bonded explosives [C] // 29th International Annual Conference of ICT, June 30 - July 3, 1998, Karlsruhe, Germany.
- [4] 高艳阳, 叶毓鹏. HMX 球形化工艺 [J]. 火炸药学报, 1998, 21 (4): 14 - 15.
GAO Yan-yang, YE Yu-peng. Process for spheroidization of HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21 (4): 14 - 15.
- [5] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 等. 球形化 HMX 颗粒的晶体品质与性能 [J]. 含能材料, 2008, 16 (2): 149 - 154.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Crystal quality and properties of spherical HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16 (2): 149 - 154.
- [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 (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14 (4): 280 - 282.
- [7] Bröne L. Particles of explosives of low sensitivity to shock and associated treatment process; US2006/0272755 A1 [P]. 2006.
- [8] Dovrat Sharabi, Tami Kaully, Cohen-Arazi Yael, et al. Particle rounding technology (PRT) for highly energetic PBX [C] // 39th International Annual Conference of ICT, June 24 - June 27, 2008, Karlsruhe, Germany.
- [9] 叶毓鹏, 曹欣茂, 叶玲, 等. 炸药结晶工艺学及其应用 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [10] 李明, 温茂萍, 黄明, 等. 压缩刚度法评价含能材料晶体颗粒的凝聚强度 [J]. 含能材料, 2007, 15 (3): 244 - 247.
LI Ming, WEN Mao-ping, HUANG Ming, et al. Evaluation of coherence strength of energetic crystalline granules by compressive stiffness method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15 (3): 244 - 247.
- [11] Lochert I J, Franson M D, Hamshire B L. Reduced sensitivity RDX Part I: Literature review and DSTO evaluation [R]. DSTO-TR-1447, DSTO, 2003.
- [12] LI Ming, HUANG Ming, KANG Bin, et al. Quality evaluation of RDX crystalline particles by confined quasi-static compression method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32 (5): 401 - 405.

