文章编号:1006-9941(2011)06-0632-05

HMX 晶体内部孔隙率、缺陷类型及颗粒度对冲击波感度的影响 徐 容,李洪珍,康 彬,李金山,黄 明,卢校军 (中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621900)

摘 要:采用标准隔板试验方法分别研究了 HMX 的晶体内部空隙(用晶体表观密度表征)、颗粒度、形貌和缺陷类型对冲击波感度 的影响规律。冲击波感度测试采用隔板试验,药柱配方为 HMX/食用油 (76/24),药柱采用液体填充方式制备。隔板试验研究表 明:随着非孪晶 HMX 晶体表观密度在 1.8992~1.9016 g·cm 2范围内增加,炸药配方的冲击波感度降低,隔板厚度从15.5 mm 降到 13.2 mm,晶体内部空隙率与隔板厚度基本成线性关系;当晶体表观密度基本相近时,在 20~650 μm 粒度范围内,随着颗粒 度的增加,非孪晶 HMX 炸药配方的冲击波感度增加,隔板厚度从 13.0 mm 升到 14.3 mm;无论是粗颗粒还是细颗粒,含有孪晶缺 陷 HMX 的冲击波感度显著高于非孪晶 HMX;当晶体表观密度和颗粒尺寸相近时,晶体颗粒的外观形貌对炸药冲击波感度影响不 大。

关键词:爆炸力学;HMX;晶体特性;冲击波感度 中图分类号: TJ55; O38 文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.008

引 1 言

炸药的冲击波感度不仅受分子结构化学性质的影 响,而且与晶体特性等物理性质密切相关,其中晶体特 性如材料纯度、颗粒内部空洞的微观结构、颗粒表面缺 陷、颗粒大小及分布、颗粒形状和表面光滑度对感度的 影响非常显著。早期时候,主要关注颗粒大小及分布 对感度的影响。近年来,炸药晶体特性与感度的关系 一直是含能材料研究工作者比较关注的问题。20世 纪80年代中期,法国科学家 Moulard 等^[1-5]研究了 以 RDX 为基的 PBX 感度与 RDX 颗粒大小、形状、光 滑度以及颗粒内部空隙的关系。特别是 20 世纪 90 年代以来,法国火炸药公司(SNPE)通过适当的工艺对 普通黑索今(RDX)晶体品质进行改性获得了降感黑 索今(I-RDX),应用 I-RDX 可使热固性高聚物粘结炸 药(PBX)的冲击波感度降低 30% 以上^[6]。随后,美、 英、德、荷、澳、挪威等西方先进国家经过研究,也相继 得到了这种冲击波感度大幅度降低的 RDX,分别命名 为 Reduced sensitivity RDX (RS-RDX) 或 Grade A

收稿日期: 2011-08-09;修回日期: 2011-10-25

基金项目:中国工程物理研究院发展基金资助项目(2010B0302040) 作者简介: 徐容(1971 -), 女, 硕士, 主要从事含能材料合成、晶体制 备及性能研究,在国内发表学术论文10余篇。 e-mail: xurwjy@ sina. com

RDX 或 Type I RDX^[7-10]。进一步的研究发现,通过 对普通 HMX 的晶体改性,获得的 I-HMX 的冲击波感 度也大幅度降低。21 世纪以来,我国也开展了I-RDX、 I-HMX的制备与性能研究^[11],2010 年花成等^[12]研究 了重结晶 RDX/HMX 与普通 RDX/HMX 冲击波感度 的差别,李洪珍等^[13]用油浸法研究了 RDX 的晶体特 性与炸药感度的关系。通过研究发现炸药冲击波感度 的变化与炸药晶体特性密切相关,但在冲击波感度试 验中,影响感度的因素不仅包括炸药的晶体特性,还与 粘结剂、药柱的成型方式等有关,要定性表征晶体特性 与冲击波感度的关系还比较困难。为不破坏晶体本身 的颗粒状态,排除炸药颗粒间的空隙、粘结剂等对冲击 波感度的影响,研究晶体特性与冲击波感度的定性关 系,本研究通过结晶技术制备不同晶体品质的 HMX 样品,选用HMX/食用油(76/24)配方,药柱制备采用 液体填充方式,系统研究了晶体表观密度、颗粒大小、 外观形貌、缺陷类型对以 HMX 为基的炸药配方冲击 波感度的影响,得到了在不同冲击作用下 HMX 晶体 特性对冲击波感度的影响规律。

2 实验部分

2.1 HMX 样品的制备

采用重结晶方法,选用 A 溶剂,制备非孪晶 HMX 样品:HMX-A1~HMX-A4为晶体表观密度不同,颗粒 度相同(粒度范围为120~180 μm)的样品; HMX-A5 ~HMX-A9 为颗粒度不同密度相同的样品;选用 B 溶 剂,制备了孪晶 HMX 样品: HMX-B1、HMX-B2;采用 溶剂侵蚀方法对普通 HMX 进行球形化处理,制备 HMX 样品: HMX-Q。

采用激光粒度仪测试 HMX 样品颗粒的大小和分 布;采用浮沉法测量其表观密度;形状和内部缺陷采 用匹配折光的光学显微镜(OMS)观察。

2.2 冲击感度测试

由于冲击波感度试验中影响因素不仅包括 HMX 的晶体品质特性,还包括粘结剂、药柱的成型方式等。 为不破坏晶体本身的状态,本研究采用液体填充法装 填药柱。被发药柱配方为 HMX/食用油:76/24,采用 内径为 **Φ**20 mm×40 mm 钢套筒,套筒底部粘接上一 层滤网,然后用 HMX 样品颗粒填充套筒,使各个套筒 内的样品量尽量接近,最后用食用油浸润填充,药柱密 度为(1.460 ± 0.002)g·cm⁻³,其样品制备情况 见图 1。

冲击波感度试验按 GJB 772A - 1997 方法 605.1 冲击波感度卡片式隔板法进行。实验所用主发药柱均 采用 Φ 20 mm ×40 mm 的 JO-9159 药柱,药柱密度为 (1.860 ±0.002)g・cm⁻³,实际装置见图 2,通过见 证板上的凹坑,来判定是否起爆。

3 结果与分析

3.1 HMX 晶体颗粒密度对冲击波感度的影响

无孪晶样品 HMX-A1 ~ HMX-A4 的折光匹配显 微图见图 3。从图 3 可以看出,按 HMX-A1 ~ HMX-A4 的顺序,黑点依次减少,表明品质不断提高,密度也依 次增加。

将四种 HMX 样品用油浸方式制成药柱,进行隔板实验,结果见表 1。

从表1可以看出,在1.8892~1.9016 g·cm⁻³范 围内,随着晶体颗粒密度的增加,HMX 炸药配方的冲击 波感度减少。虽然 HMX-A1 和 HMX-A2 的平均密度一 致,但 HMX-A1 密度分布更宽,所以晶体品质更差,表 现为冲击波感度更高,隔板厚度达到了 15.5 mm。

对无孪晶 HMX 晶体,晶体颗粒密度越高,密度分 布越窄,越有利于冲击波感度的降低。根据热爆炸理 论:在冲击波作用下,由气泡形成的热点,比纯炸药形 成的热点容易起爆;炸药空隙度也越大,炸药中所含 气泡数也越多,其起爆的热点数也越多,炸药也越容易 被起爆。由于 HMX 颗粒被油填充颗粒间几乎不存在 孔穴,因此热点的形成基本在颗粒内部。随着 HMX 晶体表观密度的增加,颗粒内部的孔穴减少,当受到冲 击时,形成的热点就更少,因此冲击波感度相应降低。

3.2 HMX 颗粒大小对冲击波感度的影响

将密度相近(1.9007~1.9011 g·cm⁻³)的样品 HMX-A5~HMX-A8,用油浸方式制成药柱,其冲击波 感度结果见表 2。

从表2可以看出,当粒颗粒度为20~650 μm时, 颗粒越细,冲击波感度越低。细颗粒的样品冲击波感 度要低于粗颗粒的样品。这与目前文献报道的规律相 一致^[1]。在低压冲击激发下,细颗粒更难发生反应, 表现得更为钝感。其原因可能是:炸药的起爆过程主 要受点火过程控制,其决定因素为热点尺寸的大小, 炸药粒度越大,炸药中形成的空穴尺寸也越大,因而 越容易点火,感度也就越高。



图1 油浸药柱样品图

Fig. 1 Sample of grain in oil



图2 大隔板试验图

1一雷管套,2一主发药柱,3一铝隔板,4一被发药柱, 5一钢见证板

Fig. 2 Diagram of standard gap test

- 1-detonator cover, 2-JO-9159 explosive, 3-Al gap,
- 4-HMX explosive, 5-steel witness plate



HMX-A1



HMX-A2



HMX-A3



HMX-A4

图 3 不同密度无孪晶 HMX 样品

Fig. 3 Morphology of some HMX with different apparent density and no twin HMX

表1 不同密度无孪晶 HMX 样品的冲击波感度

 Table 1
 Shock sensitivities of no twin HMX with different densities

sample	crystal apparent density $/g \cdot cm^{-3}$	distribution of crystal apparent density $/g \cdot cm^{-3}$	span of crystal apparent density $/g \cdot \text{cm}^{-3}$	50% gap thickness /mm
HMX-A1	1.8992	1.8900 - 1.9023	0.0123	15.5
HMX-A2	1.8992	1.8962 -1.9014	0.0052	14.3
HMX-A3	1.9003	1.8974 -1.9018	0.0044	13.7
HMX-A4	1.9016	1.9013 -1.9021	0.0008	13.2

表2 不同颗粒度 HMX 样品的冲击波感度

 Table 2
 Shock sensitivities of HMX with different particle sizes

sample	particle size /µm	crystal apparent density $/g \cdot cm^{-3}$	50% gap thickness /mm
HMX-A5	20	1.9008	13.0
HMX-A6	137	1.9010	13.3
HMX-A7	436	1.9011	13.8
HMX-A8	634	1.9007	14.3

3.3 HMX 颗粒形貌对冲击波感度的影响

将 HMX(如图 4a 所示)、球形的 HMX-Q(如图 4b 所示)分别采用油填充方式制成药柱,进行隔板试验,其结果见表 3。从表 3 可以看出,当晶体颗粒密 度、粒度等晶体特性相同时,晶体颗粒的外观形貌对炸药冲击波感度影响不大,这与 RDX 的情况类似^[13]。这是因为:当 HMX 晶体表观密度、粒度等基本相同时,其内部的孔穴数量基本相同,可能形成的热点数也基本一致,其冲击波感度也应相同,而与颗粒形貌无关。同时也表明,用液体填充装药可以充分表征晶体自身的状态对冲击波感度的影响,排除了颗粒间的空 隙、颗粒形貌以及粘结剂等影响。



图 4 HMX 颗粒形貌 SEM 图 Fig. 4 SEM photographs of HMX

表 3 HMX	颗粒形貌对冲击波感度的影响	
---------	---------------	--

Table 3 Effects of HMX particle shapes on shock sensitivities

sample	crystal apparent density/g • cm ⁻³	particle size distribution/µm	50% gap /mm
НМХ	1.8993	250 ~320	16.5
HMX-Q	1.8993	250 ~320	16.7

3.4 晶体缺陷类型对冲击波感度的影响

晶体的缺陷一般分为点、线、面、体等四类缺陷,对 炸药晶体而言最为常见的是线缺陷(主要是位错),面 缺陷(孪晶)和体缺陷(溶剂包藏和空洞)。其中体缺 陷尺度,一般为1~5 μm 左右,这恰恰在经典热点理 论的最小临界尺寸范围内,对热点形成起重要作用。 但对于位错和孪晶等缺陷,尺寸在纳米级别,它们对热 点的形成起多达的作用还不得而知。仅有一些理论学 家从分子动力学模拟出发,认为晶体中的位错等微结 构也有利于热点的形成,但没有试验数据证实。对 HMX 而言,最容易在(101)面上产生孪晶缺陷,形状 如"十字"。为此,采用 B 溶剂制备了 HMX-B1 和 HMX-B2 孪晶样品,研究这类缺陷对冲击波感度的贡

献。采用油填充方式将其制成药柱,并与非孪晶样品 HMX-A5、HMX-A7、HMX-A8 和 HMX-A9 制成的炸药 进行对比,折光匹配显微图如图5所示,隔板试验结果 见表4。从表4可以看出,无论是粗颗粒还是细颗粒, 含有孪晶缺陷的 HMX 冲击波感度显著偏高。即使是 具有最高晶体颗粒密度的孪晶样品 HMX-B3,在冲击 作用下也容易起爆。其原因还不清楚,有待进一步研 究。试验结果表明,高品质 HMX 制备中应尽量避免 十字孪晶的生成。

表4 缺陷类型对冲击波感度的影响 Table 4 Effects of HMX defect type on shock sensitivities

items	defects type	crystal apparent density/g • cm ⁻³	50% gap /mm
	twin HMX-B1	1.9011	16.5
$coarse(>420 \ \mu m)$	no twin HMX-A7	1.9011	13.8
	no twin HMX-A8	1.9007	14.3
	twin HMX-B2	1.9022	16.2
fine(<80 µm)	no twin HMX-A9	1.9021	12.2
	no twin HMX-A5	1.9008	13.0



HMX-B1



HMX-A9 图 5 HMX 颗粒形貌图

Fig. 5 Morphology of some HMX sample

HMX-A7

HMX-A8

4 结 论

(1)用液体填充装药方法制备药柱可以较准确表 征炸药颗粒晶体特性对冲击波感度的影响规律;

(2)HMX 晶体表观密度、粒度和缺陷类型是影响 冲击波感度的三个主要晶体特性。缺陷类型对冲击波 感度影响最大,孪晶 HMX 的冲击波感度显著高于非 孪晶 HMX;晶体表观密度对冲击波感度影响次之,在 1.8992~1.9016 g·cm⁻³范围内,晶体表观密度越 大,冲击波感度越低;炸药颗粒度对冲击波感度有一些 影响,在 20~650 μm 范围内,颗粒越小,冲击波感度 越低;而外观形貌对冲击波感度几乎无影响。

致谢:感谢化工材料研究所安全与可靠性研究室韩勇、张艳丽 等感度组全体测试人员以及材料化学研究室姜燕等同志为本 论文的完成所提供的帮助。

参考文献:

- [1] Moulard H, Kury J W, Delclos A. The effect of RDX particle size on the shock sensitivity of cast PBX formulations [C] // Proceedings Eighth Symposium (International) on Detonation, Albuquerque, New Mexiko, USA, 1985:902 –913.
- [2] Moulard H. Particular aspect of the explosive particle size effect on shock sensitivity of cast PBX formulation [C] // Proceedings Ninth Symposium (international) on Detonation, Porland, Oregon, USA, 1989:18 – 24.
- [3] Vander steen A C, Verbeek H J, Meulenbrugge J J. Influence of RDX crystal shape on the shock sensitivity of PBXs [C] // Proceedings Ninth Symposium (international) on Detonation, Porland, Oregon, USA, 1989:83 – 88.
- [4] Borne L. Influence of intragranular cavities of RDX particle

batchs on the sensitivity of cast wax bonded explosives [C] // Proceedings Tenth international Detonation Symposium, Boston, Massachusetts, USA, 1993;286 – 293.

- [5] Baillou F, Dartyge J M, Spyckerelle C. Influence of crystal defects on sensitivity of explosives [C] // Proceedings Tenth international Detonation Symposium, Boston, Massachusetts, USA, 1993;816 823.
- [6] Freche A, Aviles J, Donnio L, et al. Insensitive RDX (I-RDX) [C] // 2000 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, San Antonio, TX, USA, 2000.
- [7] Sjoberg P, Hytti H, Strandberg R, et al. PBX with insensitive RDX—a new EIDS substance for underwater use[C]//33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 25–28, 2002, p16/1.
- [8] Halvorsen T. Improved RDX, Properties and processability[C]// 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2002, 93/1.
- [9] Lochert I J, Dexter R M, Hamshere B L. Evaluation of Australian RDX in PBXN-109[R]. Defense Science and Technology Organisation, Edinburgh, SA, Austalia, DSTO-TN-0440, 2002.
- [10] Lochert I J, Franson M D, Hamshere B L. Reduced sensitivity RDX (RS-RDX) part I : literature review and DSTO evaluation [R]. DSTO-TR-1447, 2003.
- [11] 封雪松,赵省向,李小平. 一种重结晶黑索今的冲击波感度研究
 [J]. 含能材料, 2007, 15(6): 581 582.
 FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang, LI Xiao-ping. The shock sensitivity of a recrystallizing RDX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2007, 15(6): 581 582.
- [12] 花成,黄明,黄辉,等. RDX/HMX 炸药晶体内部缺陷表征与冲击 波感度研究[J]. 含能材料,2010,18(2):152-156.
 HUA Cheng, HUANG Ming, HUANG Hui, et al. Intragranular defects and shock sensitivity of RX/HMX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2010,18(2):152-156.
- [13] 李洪珍,康彬,李金山,等. RDX 晶体特性对冲击波感度的影响规律[J]. 含能材料,2010,18(5):487-491.
 LI Hong-zhen, KANG Bin, LI Jin-shan, et al. Effect of RDX crystal characteriatics on shock Sensitivities[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2010, 18(5): 487-491.

Effects of HMX Crystal Characteristics on Shock Sensitivities: Crystalline Inter Voids, Particle Size, Morphology

XU Rong, LI Hong-zhen, KANG Bin, LI Jin-shan, Huang Ming, LU Xiao-jun

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The effects of HMX crystalline inter voids, particle size, morphology and defects type on shock sensitivity were studied using standard gap test method. The shock initiation threshold of HMX/rap oil (76/24, wt.%) composition was detected with gap test where HMX was recrystallized to various qualities. Results show that the gap thickness decreases from 15.5 mm to 13.2 mm when the crystal apparent density increases from 1.8992 g \cdot cm⁻³ to 1.9016 g \cdot cm⁻³, and gap thickness increased from 13.0 mm to 14.3 mm with particle size increasing from 20 μ m to 650 μ m. The crystal defects type is major factors affecting shock sensitivity, and the shock sensitivities of HMX with twins defects is higher than that of without twin defects. The crystal morphology has almost no effects on shock sensitivity, when the crystal apparent density and particle size is same. **Key words**: explosion mechanics; HMX; explosive; crystal characteristics; shock sensitivity

 CLC number: TJ55; O38
 Document code: A
 DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.008

含能材料