

文章编号: 1006-9941(2018)03-0260-07

# 超声辅助喷雾法制备超细高品质 HMX 及其晶型控制

徐文峥, 庞兆迎, 王晶禹, 平超

(中北大学 环境与安全工程学院 国防重点学科实验室, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为制备超细高品质奥克托今(HMX)并研究其晶型,采用超声辅助喷雾重结晶细化法制备了超细 HMX,研究了雾化率、溶剂与非溶剂的种类、温度等对 HMX 的晶体形貌及晶型的影响。采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)对 HMX 的晶体形貌、粒径和晶型进行了表征。采用差示扫描量热仪(DSC)测试了 HMX 的热分解性能。用撞击感度仪测试了原料 HMX 和超细 HMX 的撞击感度。结果表明,采用超声辅助喷雾重结晶细化法制备的超细 HMX 受雾化率、溶剂与非溶剂的种类、温度等影响较大。超声频率为 40 kHz,搅拌转速为 400 r·min<sup>-1</sup>,雾化率为 20 mL·min<sup>-1</sup>,丙酮为溶剂,无水乙醇为非溶剂,温度为 30 °C 制备出的 HMX 晶体形貌最佳,晶型为  $\beta$  型,与原料 HMX 相比,超细 HMX 的热分解表观活化能升高 17.94 kJ·mol<sup>-1</sup>,撞击感度特性落高升高 29.6 cm。

**关键词:** 奥克托今(HMX); 超声辅助喷雾重结晶细化; 表征; 晶型

**中图分类号:** TJ55; O766

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.03.010

## 1 引言

奥克托今(HMX)是当前已使用的能量水平最高、综合性能最好的单质猛炸药<sup>[1]</sup>。超细高品质 HMX 是对普通 HMX 进行重结晶和表面优化处理得到的,其炸药晶体的内部缺陷减少,降低了炸药在外界刺激下的危险性<sup>[2]</sup>。目前细化 HMX 的主要方法有机械球磨法、化学重结晶法、喷雾干燥法、超临界流体重结晶法等。制备晶形规则超细 HMX 一直是国内外研究的热点,蔡建国等<sup>[3]</sup>利用气体反溶剂技术对 HMX 重结晶过程进行了研究,得到了 2~13  $\mu\text{m}$  的 HMX。付廷明等<sup>[4]</sup>采用物理球磨法制备出微米级( $d_{50}=5\sim 10\ \mu\text{m}$ )的球形 HMX 粉体,并对其性能进行了研究。王晶禹等<sup>[5]</sup>为改善 HMX 炸药的细化效果,采用喷射结晶方法制备出了亚微米级的超细 HMX 炸药。杨光成<sup>[6]</sup>通过喷雾干燥 HMX 丙酮溶液,制备了粒径为 3  $\mu\text{m}$  左右的超细 HMX,分析了制备过程的影响因素。

HMX 有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  四种晶型,其中  $\beta$  晶型在常温常压下稳定性最好,且密度最大,机械感度最低。因

此,如何获得超细高纯度的  $\beta$  晶型 HMX 是重结晶研究的重点。关于重结晶细化及其形貌的研究已有很多,1988 年,美国的 Mond 实验室<sup>[7]</sup>使用溶剂非溶剂重结晶法对 HMX 进行超细化,二甲基亚砜为溶剂,丙酮乙醇混合液为非溶剂,可以制备  $\beta$  型 HMX。Chang-Ki 等<sup>[8]</sup>用二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺、环己酮、丙酮作溶剂,采用超临界反溶剂沉淀工艺重结晶法制备出颗粒为 13.4,7.8,6.1,9.5  $\mu\text{m}$  的 HMX。Kwang-Joo kim 等<sup>[9]</sup>利用超声波振荡结晶法,对 HMX 进行重结晶得到了粒度分布窄(3~10  $\mu\text{m}$ )的球形微粒。Wang 等<sup>[10]</sup>用湿磨法、溶剂-反溶剂法、湿筛法制备 HMX 其中溶剂-反溶剂法得到的 HMX 颗粒分布比较集中,表面比较光滑。

上述研究对制备过程中的晶型转变及控制问题关注不够,为此,本研究采用超声辅助喷雾重结晶细化法制备了超细 HMX,并对其晶型进行了研究,测试了 HMX 的晶体形貌、晶型和热分解性能等,并从溶剂和非溶剂的偶极矩方面讨论了 HMX 的晶体形貌和晶型的影响因素。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

HMX,甘肃银光化学工业集团有限公司,平均粒径为 150  $\mu\text{m}$ ;二甲基亚砜、无水乙醇,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;丙酮,分析纯,天津市风船化学试剂

收稿日期: 2017-09-01; 修回日期: 2017-11-06

基金项目: 总装预研项目基金

作者简介: 徐文峥(1967-),男,教授,主要从事含能材料及其应用的研究。e-mail: xuwznuc@126.com

通信联系人: 庞兆迎(1990-),男,硕士,主要从事超细含能材料制备与测试。e-mail: pang\_zhaoying@126.com

科技有限公司;去离子水,太原太钢饮用纯净水公司。

S4700 型冷场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;DX-2700 型射线粉末衍射系统,丹东浩元公司,步进角度  $0.03^\circ$ ,管电压 40 kV 管电流 30 mA;DSC-131 型差式扫描量热仪,法国 Setaram 公司, $N_2$ 气氛,参比物  $Al_2O_3$ 粉。采用 GJB772A-1997 方法 601.312 型工具法测试撞击感度。测试条件为:环境温度  $10\sim 35^\circ C$ ,相对湿度不大于 80%,落锤质量  $(5.000\pm 0.002)$  kg,装药质量  $(35\pm 1)$  mg。

2.2 实验原理

超声辅助喷雾重结晶细化 HMX 的工艺过程如图 1 所示。具体操作为:首先将一定量 HMX 溶于二甲基亚砜或丙酮中,在常温下搅拌至完全溶解;打开空气压缩机和阀门,调节好输出压力,调节数显搅拌器使转速为  $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,开启温度超声控制器(超声频率为 40 kHz,输出功率为 600 W),最后打开喷雾控制器将炸药溶液喷至装有非溶剂的烧杯中使溶液雾化,炸药溶液与非溶剂接触形成局部过饱和状态,在非溶剂中快速完成结晶,形成细小的颗粒,炸药溶液喷完后搅拌一定时间,然后进行真空抽滤、冷冻干燥,完成对 HMX 原料的细化处理。

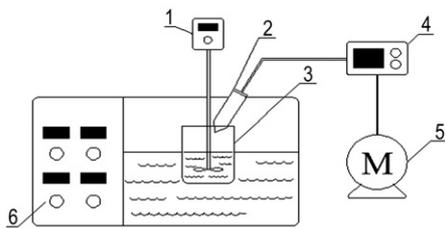


图 1 超声辅助喷雾重结晶细化装置  
1—数显搅拌器, 2—喷雾器, 3—烧杯, 4—控制器, 5—泵, 6—温度超声控制器

Fig.1 Ultrasonic assisted spray recrystallization refining device  
1—digital stirrer, 2—sprayer, 3—beaker, 4—controller, 5—pump, 6—temperature ultrasonic controller

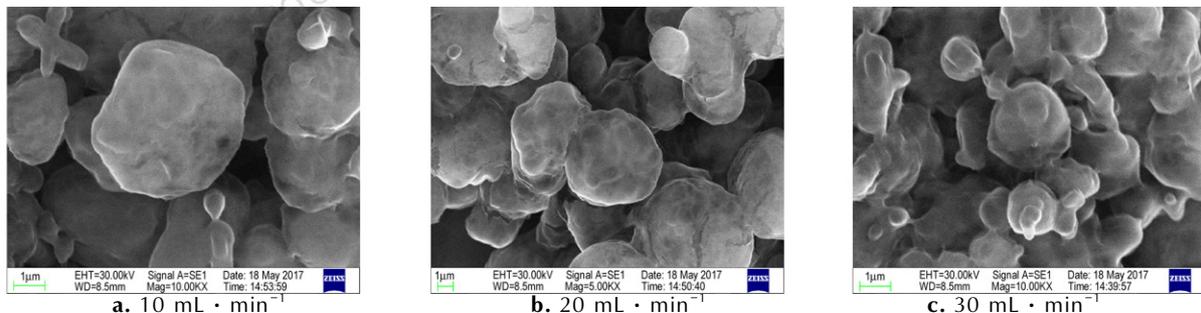


图 2 不同雾化率下制备的 HMX 样品  
Fig.2 HMX samples prepared under different atomization rates

3 结果与讨论

3.1 晶体品质

3.1.1 雾化率对 HMX 晶体形貌的影响

采用超声辅助喷雾重结晶细化法,对不同雾化率下制备的超细 HMX 样品的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可见,雾化率为  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时颗粒较大,雾化率为  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时炸药颗粒形状较规则,颗粒大小均匀且分散性较好,雾化率为  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时颗粒大小均匀性较差。分析其原因可能为雾化率越大,粒径越小,但是雾化率过大时,喷射的溶液会在烧杯中翻滚,会产生大量气泡,致使颗粒大小不均。雾化率过小会使炸药颗粒在非溶剂中分散不均匀,会使晶体有长大的趋势。适当增加雾化率会使溶液中炸药分子碰撞次数增加,使炸药晶粒的个数增加,炸药颗粒有变小的趋势。由此可见雾化率是影响炸药颗粒的形状和粒径的重要因素。本实验中,雾化率为  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时得到的 HMX 晶体形貌最好。

3.1.2 溶剂种类对 HMX 晶体形貌的影响

以去离子水为非溶剂,选用不同溶剂(二甲基亚砜(DMSO),丙酮(AC),二甲基甲酰胺(DMF),环己酮(CYC),乙腈(ACN)),在温度为  $30^\circ C$ ,雾化率为  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 下对 HMX 原料进行细化,得到超细 HMX 的 SEM 图如图 3 所示。由图 3a 可见,当溶剂为 DMSO 时,制备的超细 HMX 晶体形貌不规则,晶体表面有缺陷,且炸药颗粒大小不均。由图 3b 可见,当溶剂为 AC 时,制备的超细 HMX 晶体形貌大多为椭球状,晶体表面光滑无明显棱角,炸药颗粒大小均匀分散性也较好,粒径大约在  $4\ \mu\text{m}$ 。由图 3c 可见,采用 DMF 为溶剂时,得到的超细 HMX 的晶体形貌为短棒状,晶体表面有明显棱角,表面缺陷较大,炸药颗粒大小分布不均。由图 3d 可见,采用 CYC 为溶剂时,得到

的超细 HMX 大多为椭球状, 晶体表面较光滑无明显棱角, 分散性也较好, 但炸药颗粒大小不太均匀, 约  $4\sim 8\ \mu\text{m}$ 。由图 3e 可见, 采用 ACN 为溶剂时,

制备的超细 HMX 晶体形貌不规则, 炸药颗粒大小不均且有团聚现象产生。所以, 实验确定最佳溶剂为 AC。

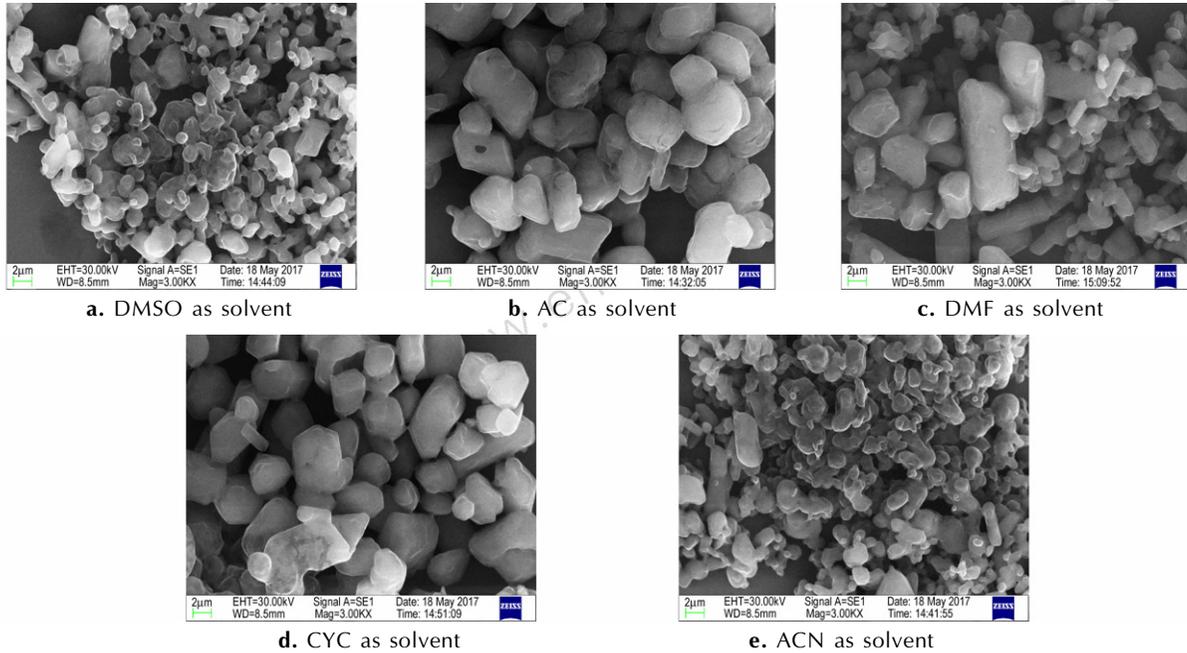


图 3 不同溶剂下制备的 HMX 样品

Fig.3 HMX samples prepared under different solvents

### 3.1.3 非溶剂种类对 HMX 晶体形貌的影响

以 AC 为溶剂, 改变非溶剂 (去离子水, 无水乙醇, 二氯乙烷) 的种类对 HMX 原料进行细化, 得到超细 HMX 的 SEM 图如图 4 所示。由图 4a 可见, 非溶剂为去离子水时, 得到的超细 HMX 晶体形貌较规则, 晶体表面也较光滑, 颗粒也较小但分散性较差且发生了团聚; 由图 4b 可见, 以无水乙醇为非溶剂时, 制备的超细 HMX 的晶体形貌趋于球形, 表面光滑无棱角, 颗粒大小一致且分散效果较好, 中值粒径大约为  $2\sim 5\ \mu\text{m}$ ; 由图 4c 可见, 以二氯乙烷为非溶剂时, 喷雾细化出的 HMX 表面缺陷较严重, 有明显棱角而且还带有微裂

纹, 且颗粒也较大, 通过实验对比确定最佳非溶剂为无水乙醇。

HMX 晶体表面的缺陷对其性能有很大影响, HMX 晶体表面的缺陷 (棱角、表面空穴、微裂纹) 会使其感度升高, 热安定性降低。原料 HMX 和超细 HMX (雾化率为  $20\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 丙酮为溶剂, 无水乙醇为非溶剂) 的扫描电子显微镜照片如图 5 所示, 由图 5a 可见, 原料 HMX 为六角短棒状宝石棱状晶体, 棱角明显, 晶体表面破碎有孔洞且有微裂纹, 由图 5b 可见, 超细 HMX 为近似球形形状, 晶体表面光滑无孔洞且无微裂纹。

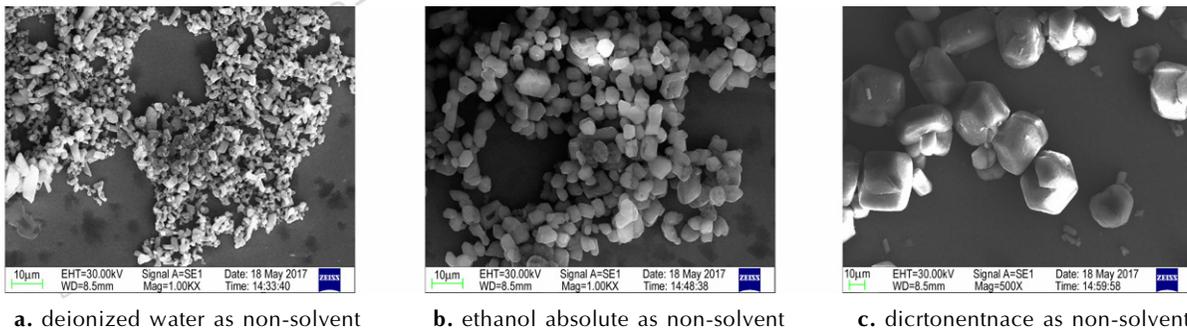


图 4 不同非溶剂下制备的 HMX 样品

Fig.4 HMX samples prepared under different non-solvent

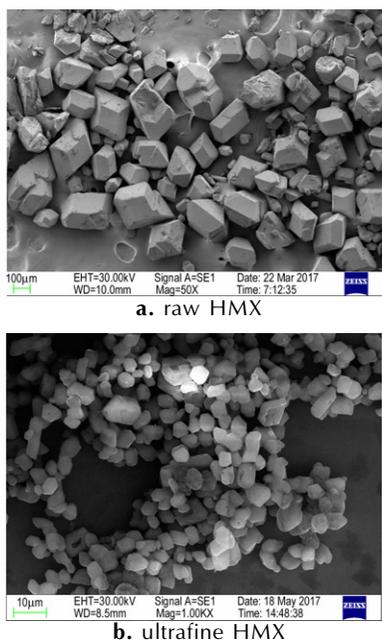


图 5 原料 HMX 和超细 HMX 的扫描电子显微镜  
Fig.5 SEM images of raw HMX and ultrafine HMX

### 3.2 晶型分析

#### 3.2.1 溶剂-非溶剂的种类对晶型的影响

采用超声辅助喷雾重结晶细化法,在温度为 30 °C,采用不同的溶剂与非溶剂得到的超细 HMX 的 XRD 图如图 6 所示,由图 6a,图 6b,图 6c 可见,以 DMSO、AC 或 CYC 为溶剂,去离子水或无水乙醇为非

得到的超细 HMX 的衍射图谱衍射角与衍射峰和原料 HMX 的衍射图谱能够一一对应,说明制备的超细 HMX 为  $\beta$  型,而以二氯乙烷为非溶剂时制得的超细 HMX 与原料 HMX 的衍射图谱有较大差异,此时细化的晶型结构已经完全发生改变,经测试为  $\gamma$ -HMX。由图 6d 可见,以 DMF 为溶剂,去离子水或二氯乙烷为非溶剂时制备的超细 HMX 与原料 HMX 的衍射图谱有较大差异,说明超细 HMX 的晶型已经发生变化,经测试为  $\gamma$ -型,以无水乙醇为非溶剂时得到的超细 HMX 与原料 HMX 的衍射图谱能够一一对应,说明晶型未发生改变,为  $\beta$ -型。由图 6e 可见,以 ACN 为溶剂,去离子水、无水乙醇或二氯乙烷为非溶剂时制备的超细 HMX 与原料 HMX 的衍射图谱相差较大,衍射角和衍射峰位置都有较大改变,经测试都为  $\gamma$ -型。

温度为 25 °C 时 HMX 在溶剂中的溶解度及各溶剂性质见表 1。由表 1 可见,HMX 在 DMSO 中的溶解度最大,在 AC 或 CYC 中的溶解度非常小,但在本实验中以 AC 或 CYC 为溶剂在相同实验条件下得到了相同的晶型,所以可认为 HMX 的晶型与其在溶剂中的溶解度无关。Lee 等<sup>[11]</sup>和 Kim 等<sup>[12]</sup>分别采用超临界工艺以 DMF 为溶剂时,得到  $\gamma$ -HMX,但以 AC 为溶剂时却成功得到  $\beta$ -HMX。结合表 1 可知,DMSO 的极性和介电常数最大,AC 或 CYC 的极性和介电常数非常小,而 DMF 和 ACN 介于 DMSO 和 AC 之间,本

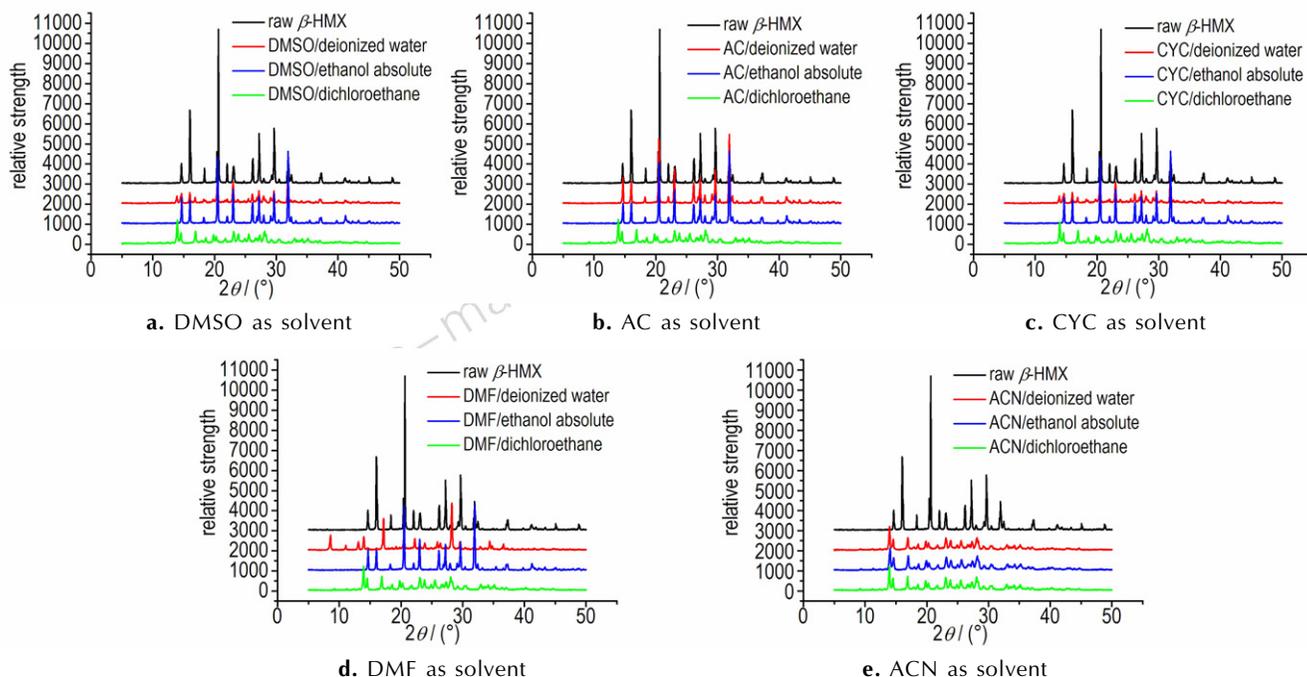


图 6 超声辅助喷雾制备超细 HMX 的 X 射线衍射图谱  
Fig.6 XRD patterns of ultrafine HMX prepared by ultrasonic assisted spray

实验以 DMSO、AC 或 CYC 为溶剂成功制得 $\beta$ -HMX, 以 DMF 或 ACN 为溶剂时, 得到 $\gamma$ -HMX, 故有机溶剂的极性和介电常数与 HMX 的晶型无关。

分析原因可能为溶剂的偶极矩影响 HMX 的晶型, 尚菲菲<sup>[13]</sup>采用 GAS 法以 ACN 为溶剂时, 制备出 $\gamma$ -HMX, 本实验以 ACN 为溶剂也同样制备出 $\gamma$ -HMX, DMF 的偶极矩为 12.73D, 当偶极矩小于 12.73D 的 DMSO、AC 或 CYC 为溶剂时, 可成功制备出 $\beta$ -HMX, 故在此推断溶剂的偶极矩影响 HMX 的晶型。偶极矩大的 DMF 会强烈影响 HMX 分子的稳定性, 迫使以 $\gamma$ -晶型存在, 而偶极矩小的 DMSO、AC 或 CYC 对 HMX 的极化作用则还不能阻碍 HMX 的稳定性, 重结晶时倾向于得到稳定的 $\beta$ -HMX。

非溶剂对 HMX 的晶型也具有显著的影响, 在温度为 30 °C, 溶剂为 DMSO、AC 或 CYC 时, 当非溶剂为水或无水乙醇时可成功制得 $\beta$ -HMX, 当非溶剂为 1,2-二氯乙烷时制得的 HMX 为 $\gamma$ 晶型。乙醇和水的偶极矩分别为 2.16D 和 1.85D, 而 1,2-二氯乙烷的偶极矩为 1.36D, 由此可推断非溶剂的偶极矩较大更倾向于 $\beta$ -HMX。

表 1 25 °C 时 HMX 在溶剂中的溶解度 (g/100g 溶剂) 及各溶剂性质

Table 1 HMX solubility (g/100g solvent) and the solvent properties in the solvent at 25 °C

solvent	solubility	dipole moment	polar	dielectric constant
dimethyl sulfoxide(DMSO)	57.0	11.57	7.2	47.2
acetone(AC)	2.2	9.07	5.4	20.7
cyclohexanone(CYC)	2.11	10.0	5.3	18.2
N,N-dimethylformamide(DMF)	4.4	12.73	6.4	38.3
acetonitrile(ACN)	1.98	13.07	6.2	36.6

### 3.2.2 温度对晶型的影响

温度是影响 HMX 晶型的重要因素, 当温度较低或较高时都会改变 HMX 的晶型。采用超声辅助喷雾重结晶细化法在不同温度下制得的超细 HMX 的 XRD 图如图 7 所示, 由图 7 可见, 在温度为 20 °C 或 40 °C 时以 DMSO 或 AC 为溶剂, 以去离子水或无水乙醇为非溶剂制得的超细 HMX 与原料 HMX 的衍射图谱有较大差异, 说明晶型已经发生改变, 经测试为 $\gamma$ -HMX。以上实验中在温度为 30 °C 时, 以 DMSO 或 AC 为溶剂, 以去离子水或无水乙醇为非溶剂可成功制得 $\beta$ -HMX, 分析原因可能为温度较低或较高时破坏了 HMX 的晶型。当温度较低时, 溶液中溶质的分子动能

较低, HMX 粒子向晶核聚合的速率较小, 但 HMX 成核速率较大(温度较低, 溶液的过饱和度较大), 系统的成核速率与生长速率的比率发生了改变, 由此可能影响了细化后 HMX 的晶型; 当非溶剂温度过高时, 溶液中溶质的分子动能较大, 但 HMX 成核速率较小(温度较高, 溶液的过饱和度较低), 破坏了分子成核速率与生长速率的比率, 致使细化后的 HMX 的晶型可能发生了变化。

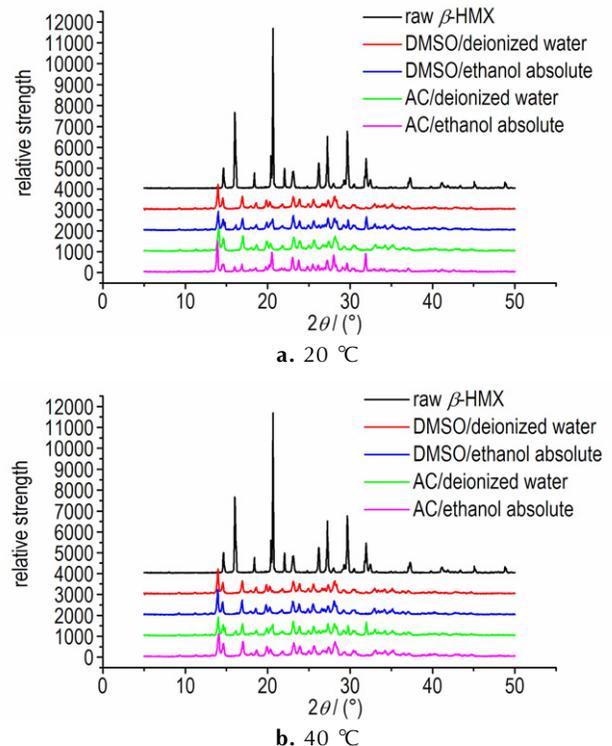


图 7 超声辅助喷雾制备超细 HMX 的 X 射线衍射图谱

Fig.7 XRD patterns of ultrafine HMX prepared by ultrasonic assisted spray

### 3.3 热性能分析

在升温速率 $\beta$ 分别为 5, 10, 20 °C · min<sup>-1</sup>, 分别对原料 $\beta$ -HMX (150  $\mu$ m) 和超细 HMX (雾化率为 20 mL · min<sup>-1</sup>, 丙酮为溶剂, 无水乙醇为非溶剂) 进行了 DSC 热分析, 结果如图 8 所示。

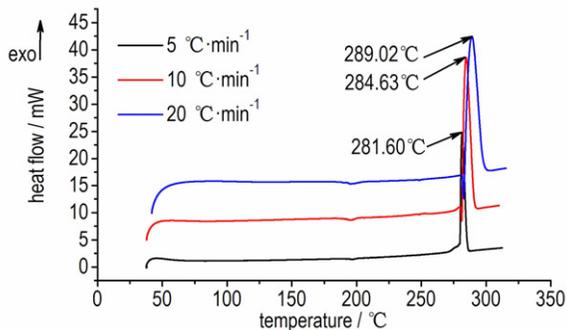
由图 8 可见, 原料 HMX (如图 8a) 与超细 HMX (如图 8b) 的 DSC 曲线基本相同, 对于相同升温速率, 超细 HMX 的分解峰温比原料高 0.5~1 °C 左右, 说明细化后的 HMX 热稳定性较优于原料 HMX, 但不是很明显。分析原因可能为超细 HMX 晶体结构密实, 晶体缺陷减少, 热分解温度升高, 热稳定性提高。对于不同升温速率而言, 原料 HMX 和超细 HMX 的分解峰温均随升温速率的增加而升高。

采用 Kissinger 法<sup>[14]</sup> 和 Rogers 法<sup>[15]</sup> 分别计算原料 HMX 和超细 HMX 的热分解表观活化能  $E$ 、指前因子  $A$ 。计算结果如表 2 所示

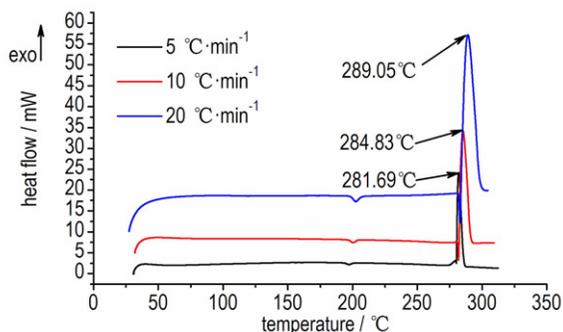
$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_{pi}} \quad (1)$$

$$A = \frac{E\beta_i}{RT_{pi}^2} \exp\left(\frac{E}{RT_{pi}}\right) \quad (2)$$

式中,  $\beta_i$  为升温速率,  $K \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $T_{pi}$  为在不同升温速率  $\beta_i$  下炸药的分解峰温;  $A$  为指前因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $E$  为表观活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



a. raw HMX



b. ultrafine HMX

图 8 原料 HMX 和超细 HMX 的 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves of raw HMX and ultrafine HMX

根据求得的活化能及指前因子,通过公式(3), (4)可计算出热爆炸临界温度<sup>[16]</sup>,计算结果见表 2。

$$T_{ei} = T_{e0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad i = 1, 2, \dots, 5 \quad (3)$$

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4RET_{e0}}}{2R} \quad (4)$$

原料 HMX 和超细 HMX 的热分解动力学参数见表 2。由表 2 可见,超细 HMX 热分解表观活化能比原料 HMX 升高了,指前因子  $A$  也相应增大,分析原因可能为随着 HMX 炸药颗粒粒径的减小,其比表面积增大,所以表观活化能升高,相应的热安定性也随之升

高。超细 HMX 与原料 HMX 的热爆炸临界温度相差不大,说明 HMX 粒径的变化对 HMX 的热爆炸临界温度几乎没有影响。

表 2 原料 HMX 和超细 HMX 的热分解动力学参数

Table 2 Thermal decomposition kinetics parameters of HMX and ultrafine HMX

sample	$E$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$A$ /min <sup>-1</sup>	$T_{e0}$ /°C	$T_b$ /°C
raw HMX	470.12	$1.78 \times 10^{44}$	278.01	279.39
ultrafine HMX	488.06	$8.56 \times 10^{45}$	278.39	279.73

### 3.4 撞击感度分析

根据 GJB772A-1997 方法 601.312 型工具法分别测试原料 HMX 和超细 HMX 的撞击感度,结果见表 3。超细 HMX 由超声辅助喷雾重结晶(丙酮为溶剂,无水乙醇为非溶剂)细化法制得,实验结果见表 3。

表 3 原料 HMX 和超细 HMX 的撞击感度测试结果

Table 3 Impact sensitivity test results of raw HMX and ultrafine HMX

sample	$H_{50}$ /cm	standard deviation
raw HMX	15.9	0.05
ultrafine HMX	45.5	0.12

由表 3 可见,细化后的 HMX 的特性落高值  $H_{50}$  比原料 HMX 升高了近 30 cm,撞击感度显著降低。分析原因可能为细化后的 HMX 粒径变小,晶体表面棱角减少,球形化效果好,颗粒大小相对均匀且分散性好,不利于热点的形成,从而降低了 HMX 的撞击感度。

## 4 结 论

(1) 采用超声辅助喷雾重结晶细化法制备超细 HMX 的较佳工艺条件为:雾化率为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,以丙酮为溶剂,无水乙醇为非溶剂,温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,在此条件下制备的 HMX 晶体品质较好,晶体表面较光滑,晶型未发生改变,仍为  $\beta$ -晶型,获得的 HMX 颗粒的中值粒径为  $2 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 。

(2) 在雾化率为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,以丙酮为溶剂,无水乙醇为非溶剂,温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下得到的超细 HMX 的热分解表观活化能较原料 HMX 高,说明超细 HMX 具有良好的热安定性,而热爆炸临界温度与原料几乎没有差别。超细 HMX 的撞击感度比原料 HMX 显著降低,说明超细 HMX 的安全性能明显提高,更加

符合当前国际战争对弹药和火工品动态安全性和可靠性的要求。

#### 参考文献:

- [1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014. OU Yu-xiang. Explosives[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2014.
- [2] 张静元, 郭学永, 王正宏. 特质细化 HMX 的制备与表征[C]// 含能材料与钝感弹药技术学术研讨会, 2014. ZHANG Jing-yuan, GUO Xue-yong, WANG Zheng-hong. Preparation and characterization of refinement HMX with characteristics[C]// Energetic Materials and Insensitive Ammunition Symposium Proceedings, 2014.
- [3] 蔡建国, 周展云, 邓修. 超临界 CO<sub>2</sub>-GAS 重结晶 HMX 过程温度对晶体形貌的影响[J]. 火炸药学报, 2000, 23(4): 42-44. CAI Jian-guo, ZHOU Zhan-yun, DENG Xiu. The effect of temperature on morphology of HMX in the processes of supercritical carbon dioxide antisolvent recrystallization[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, 23(4): 42-44.
- [4] 付廷明, 杨毅, 李凤生. 球形超细 HMX 的制备[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 12-13. FU Ting-ming, YANG Yi, LI Feng-sheng. Preparation of HMX microsphere[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 25(2): 12-13.
- [5] 王晶禹, 张景林, 徐文峥. HMX 炸药喷射结晶超细化实验研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 33-36. WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin, XU Wen-zheng. Experimental study on the spray-crystal ultrafine explosive HMX[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(1): 33-36.
- [6] 杨光成, 聂福德. 超细 HMX 的制备与表征研究[J]. 含能材料, 2004, 12(6): 350-352. YANG Guang-cheng, NIE Fu-de. Preparation and characterization of ultrafine HMX particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 350-352.
- [7] Thorpe R, Faeirheller W R. Development of processes for reliable detonator grade very fine secondary explosive powders [R]. DE88-012863.
- [8] Chang-Ki Kim, Byung-Chul Lee, Youn-Woo Lee, et al. Solvent effect on particle morphology in recrystallization of HMX using supercritical carbon dioxide as antisolvent[J]. *Korean J Chem Eng*, 2009, 26(4): 1125-1129.
- [9] Kwang-Joo Kim, Microparticle formation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane by crystallization with ultrasound[C]// Proc. of 31<sup>th</sup> Int Ann Conf ICT. 2000.
- [10] Wang Y, Song X, Song D, et al. Dependence of the mechanical sensitivity on the fractal characteristics of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine particles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(6): 505-512.
- [11] Lee B M, Kim S J, Lee B C, et al. Preparation of micronized  $\beta$ -HMX using supercritical carbon dioxide as antisolvent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(15): 9107-9115.
- [12] Kim C K, Lee B C, Lee Y W, et al. Solvent effect on particle morphology in recrystallization of HMX (cyclotetramethylenetetranitramine) using supercritical carbon dioxide as antisolvent[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26(4): 1125-1129.
- [13] 尚菲菲, 张景林. 溶剂及不同超临界工艺对 HMX 形貌和晶型的影响[C]// 全国危险物质与安全应急技术研讨会. 2013. SHANG Fei-fei, ZHANG Jing-lin. Solvent effect on particle morphology and crystal phase in recrystallization of HMX by different supercritical carbondioxide as antisolvent[C]// National Hazardous Materials and Safety Emergency Technology Seminar, 2013.
- [14] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [15] Rogers R N, Dauh G W. Scanning calorimetric determination of vapor-phase kinetics data [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 45(3): 596-600.
- [16] Wang H, Zhang H, Hu R, et al. Estimation of the critical rate of temperature rise for thermal explosion of nitrocellulose using non-isothermal DSC [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, 115(2): 1099-1110.

## Ultrafine High Quality HMX Prepared by Ultrasonic Assisted Spray Method and Its Crystal Type Control

XU Wen-zheng, PANG Zhao-ying, WANG Jing-yu, PING Chao

(National Defense Key Subject Laboratory, School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** To prepare ultrafine and high-quality octogen(HMX) and study its crystal types, superfine HMX was prepared by an ultrasonic assisted spray recrystallization refinement method. The effects of atomization rates, solvent and non-solvent type and temperature etc. on the particle morphology and crystal types of HMX were studied. The crystal morphology, particle size and crystal type of HMX were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The thermal decomposition properties of HMX were measured by differential scanning calorimetry (DSC). The impact sensitivity of raw HMX and superfine HMX was measured by an impact sensitivity tester. Results show that the ultrafine HMX prepared by ultrasonic assisted spray recrystallization refining has a great influence on the atomization rates, solvent and non solvent type, temperature etc. The morphology of HMX crystals prepared by an ultrasonic frequency of 40 kHz, stirring speed of  $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , atomization rate of  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , acetone as solvent, absolute alcohol as non-solvent and temperature of  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  is the best, the crystal type is  $\beta$ -type. Compared with the raw material of HMX, the apparent activation energy of thermal decomposition reaction of ultrafine HMX increases by  $17.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and its characteristic drop height of impact sensitivity increases by 29.6 cm.

**Key words:** octogen(HMX); ultrasonic assisted spray recrystallization refinement; characterization; crystal type

**CLC number:** TJ55; O766

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.03.010