

文章编号: 1006-9941(2004)02-0078-04

不同溶剂中黑索今的结晶与其力学性质分析

余咸早, 司马天龙, 孙宽德
(805厂, 甘肃白银730900)

摘要: 制备了三种黑索今晶体, 第一种是由直接法制得的, 其它两种是分别将第一种产品在丙酮和环己酮溶剂中重结晶得到的。试验并分析了这三种黑索今的机械性能。其中, 环己酮重结晶黑索今具有最好的机械性能。数据对黑索今的应用具有一定意义。

关键词: 物理化学; 黑索今; 重结晶; 晶体; 力学性质

中图分类号: TQ560

文献标识码: A

1 引言

黑索今学名环三亚甲基三硝胺, 或1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(RDX)。它是无臭无味的白色粉状结晶, 晶体属于斜方晶系^[1]。黑索今是当前最重要的高威力炸药之一, 广泛应用于雷管、导爆索、传爆药柱、推进剂及以其为主体药的A、B、C系列等各种混合炸药, 大量用于装填炮弹、导弹战斗部、鱼雷、水雷等。

制造RDX的方法有多种, 但工业上最常用的是直接硝解法和醋酐法^[2]。虽然直接法生产出的RDX其质量能满足普通应用条件下的使用要求, 而许多场合下对粒度分布等有着不同的要求时, 则应对RDX进行重结晶方能满足需要。由于RDX及以RDX为主体的混合炸药在应用时往往要经过压药、注装等加工过程, 加工时制品质量的优劣常常受RDX自身晶体力学性质的影响, 因此研究RDX在不同溶液下结晶时对晶体的力学性质的影响对于RDX的应用具有重要意义。

2 制备方法

采用了三种具有代表性的精制工艺制备RDX, 在产品粒度分布符合GJB296A-95(3类粒度)标准的条件下, 进行对比实验。

方法I直接法: 六次甲基四胺直接在浓硝酸中硝解, 硝解液连续流入结晶机的同时, 向结晶机内连续加入一定量水或稀酸水, 使硝解液稀释到硝酸浓度50%

左右, 以连续进行氧化和结晶, 然后经冷却过滤和煮洗驱酸、再经过滤、干燥即制得RDX成品。

方法II丙酮重结晶: 在结晶机中将直接法产品RDX加入到7倍量的浓丙酮中, 升温至50~56℃把RDX溶解, 然后通过控制蒸发和稀释丙酮以及将结晶溶液冷却降温等手段使RDX晶体析出并得到一定粒度分布的晶粒, 再经过滤、干燥即制得RDX成品。

方法III环己酮重结晶: 在结晶机中将直接法产品RDX加入到4倍量的环己酮中, 升温至90~95℃把RDX溶解, 然后通过控制给结晶溶液直接加水和冷却降温等手段使RDX晶体析出并得到一定粒度分布的晶粒, 再经过滤、干燥即制得RDX成品。

3 实验

3.1 晶体观测

分别取上述三种方法制取的少许RDX放置在玻璃片上, 通过显微镜(15倍)目测晶体外观形状及透明程度, 并拍出晶体照片(见图1)。

3.2 压制药柱比较晶体机械强度试验

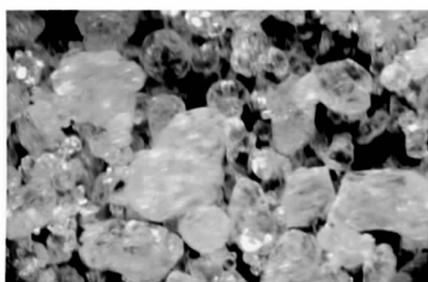
在室温下用WI-30万能材料试验机压制10g药量的Φ20mm的RDX小药柱, 每一组压三个样, 压力由小逐次增大至药柱压裂为止(此时药柱沿横断面裂开, 用显微镜观察断面可看出晶体裂痕), 即观察比较不同的RDX晶体发生解理时的比压。

3.3 制成钝感药后的压药试验

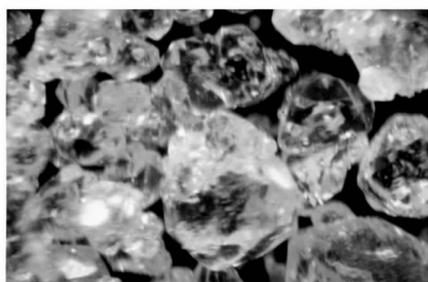
将三种RDX在相同条件下制成组分相同的传爆药A5(RDX98.5%, 硬脂酸1.5%), 取各自相应的A5样品做压制药柱的成型性试验, 压制方法同3.2。

收稿日期: 2003-07-21; 修回日期: 2003-10-29

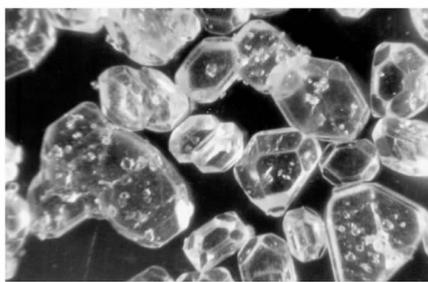
作者简介: 余咸早(1961-), 男, 高级工程师, 从事炸药制造工艺技术工作。e-mail: yxh79321@163.com



(a)



(b)



(c)

图1 RDX 晶体照片

a—直接法, b—丙酮重结晶法, c—环己酮重结晶法

Fig. 1 Photographs of RDX crystal

a—direct process, b—acetone recrystallizing,

c—cyclohexanone recrystallizing process

4 结果与讨论

(1) 通过显微镜观测晶体及其拍出的照片,可以看出三种晶体外观存在明显差异。直接法 RDX 晶体不透亮、混浊,形状不规则;丙酮重结晶 RDX 晶体透亮性相对较好,而形状不规则;环己酮重结晶 RDX 晶体透明程度最好,晶形棱角规整清晰。这主要是使用不同溶剂的结果。此外,结晶溶液中的杂质(广义地说溶剂本身也是一种杂质)常常导致晶体生长形态的改变,这多半是由于晶面对杂质的选择性吸附作用,改

变了晶面的相对生长速率,促使晶体形态的改变^[3]。严重时,甚至导致晶体缺陷。直接法制造 RDX,因硝化和氧化过程中产生的诸多付产物存在于结晶液-硝酸溶液中,对 RDX 晶体的生长影响大,因此这种 RDX 晶体缺陷多。而将直接法 RDX 用丙酮重结晶,则结晶溶液中杂质相对变少,但其中少量的水溶性杂质仍影响着晶体生长外观形状。环己酮则因几乎不溶于水,用环己酮精制 RDX,在重结晶时加入的水不与溶剂环己酮混溶,水相却可将结晶体系的水溶性杂质萃取出来,有利于 RDX 晶体较理想地生长。因此,三种晶体由好到差的排列顺序是环己酮重结晶法、丙酮重结晶法、直接法 RDX。

(2) 三种晶体在压制药柱时,随着比压的增大,药柱密度逐渐增大,当比压大到一定程度时药柱出现裂纹(见表1)。不同方法制得的 RDX 耐压性差别较大,比压为 31.85 MPa 时直接法 RDX 就能碎裂,比压增至 222.93 MPa 时丙酮重结晶 RDX 碎裂,而比压达到 382.61 MPa 时环己酮重结晶 RDX 方能碎裂。固体物质在外力的作用下都要发生形变,RDX 晶体从开始压制到最后药柱裂是从弹性形变到范性形变再到晶体的解理的力学过程。解理性是碎裂的一个特殊现象,也是晶体物质的重要力学性质。解理的原因是由于晶体内存在密堆积平面网^[4]。由于结晶溶剂性质的不同影响晶体生长,直接法 RDX 晶体面网密度较高,面间作用力就较小,也就容易解理,环己酮重结晶 RDX 晶体面网密度低,面间作用力就高,则不易解理,丙酮重结晶 RDX 则介于两者之间。因此,晶体的机械强度由强到弱排序为:环己酮重结晶法、丙酮重结晶法、直接法 RDX。

(3) RDX 制成 A5 后,由于钝感剂硬脂酸的包覆,使得耐压性显著提高(见表2)。A5 药柱压裂时的比压与其对应 RDX 压裂时的比压要大得多,特别是环己酮精制 RDX 制的 A5 甚至比压达到 636.74 MPa 时药柱仍然完好不裂,并且压药密度相比较。从可压性试验可以看出,压药产生裂纹的难易程度即耐压性大小依次是用环己酮重结晶 RDX 的 A5、用丙酮重结晶 RDX 的 A5、用直接法 RDX 的 A5,进一步验证了晶体机械强度为环己酮重结晶 RDX 最好、丙酮重结晶 RDX 次之、直接法 RDX 最差。

5 结语

(1) 由于晶体系影响着晶体的生长,用不同方法精制的 RDX,其力学性质存在着较大差异。

表 1 三种黑索今可压性(药量 10 g,药柱直径 20 mm)

Table 1 Compressibility of three types of RDX (quantity: 10 g, diameter of pellet: 20 mm)

serial No.	specific pressure /MPa	RDX by direct process		RDX by acetone recrystallizing process		RDX by cyclohexanone recrystallizing process	
		density/g · ml ⁻³	state	density/g · ml ⁻³	state	density/g · ml ⁻³	state
1	31.85		crack	1.534	normal	1.588	normal
2	63.69			1.564	normal	1.640	normal
3	95.54			1.588	normal	1.662	normal
4	127.38			1.607	normal	1.682	normal
5	159.24			1.614	normal	1.693	normal
6	190.08			1.631	normal	1.703	normal
7	222.93				crack	1.704	normal
8	254.77					1.709	normal
9	286.62					1.713	normal
10	318.57					1.716	normal
11	350.32					1.717	normal
12	382.61						crack

表 2 黑索今制成的 A5 可压性(药量 10 g,药柱直径 20 mm)

Table 2 Compressibility of Composition A5 made from three types of RDX (quantity: 10 g, diameter of pellet: 20 mm)

serial No.	specific pressure /MPa	A5 made from direct process RDX		A5 made from acetone recrystallizing process RDX		A5 made from cyclohexanone recrystallizing process RDX	
		density/g · ml ⁻³	state	density/g · ml ⁻³	state	density/g · ml ⁻³	state
1	31.85	1.534	normal	1.554	normal	1.575	normal
2	63.69	1.587	normal	1.607	normal	1.634	normal
3	95.54	1.630	normal	1.638	normal	1.663	normal
4	127.38	1.651	normal	1.659	normal	1.681	normal
5	159.24		crack	1.673	normal	1.689	normal
6	190.08			1.688	normal	1.694	normal
7	222.93			1.693	normal	1.700	normal
8	254.77			1.698	normal	1.701	normal
9	286.62				crack	1.701	normal
10	414.01					1.702	normal
11	509.55					1.705	normal
12	636.74					1.710	normal

(2) 在本实验条件下晶体外观的规整性由好至差及晶体机械强度由大至小的顺序为:环己酮重结晶 RDX、丙酮重结晶 RDX、直接法 RDX。

(3) 在对 RDX 及其为主体的混合药有耐压成型加工较高要求时,使用力学性能较好的环己酮重结晶 RDX 会得到更理想的效果。

参考文献:

- [1] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学(上册)[M]. 北京:国防工业出版社,1981. 522.
SUN Rong-kang, REN Te-sheng, GAO Hua-lin. The chemistry and the technology of high explosives (Vol 1) [M]. Beijing: National Defense Industry Press,1981. 522.

- [2] 中国北方化学工业总公司. 火炸药理论与实践[M]. 北京:中国北方化学工业总公司编辑出版,2001. 694.
China North Chemicals Industries Co. The Theory and the Practice of Propellants and Explosive[M]. Beijing: china North chemicals Industries Co,2001,649.
- [3] 余咸早. 提高太安堆积密度的结晶工艺研究[J]. 火炸药学报,2002,25(3): 37-39.
YU Xian-han. The study of the crystallizing process of improving the bulk density of PETN[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants; 2002,25(3): 37-39.
- [4] 张克从. 近代晶体学基础(下册)[M]. 北京:科学出版社,1987. 171.
ZHANG Ke-cong. Modern Crystallography basis (Vol 2) [M]. Beijing: Science Press,1987,171.

Analysis of Mechanical Properties of RDX Crystals Obtained from Different Solvents

YU Xian-han, SIMA Tian-long, SUN Kuan-de

(Technical Division, Research Institute, Factory No. 805, Baiyin 730900, China)

Abstract: Three types of RDX crystals were prepared. The first one was obtained from the direct production process, and the other two were recrystallized from the first one in acetone and in cyclohexanone respectively. The mechanical performances of these three RDX crystals were tested and analyzed. Among them, the one recrystallized from cyclohexanone possesses the best mechanical performances. The pressed charge column of this kind of RDX crystal did not appear breakage until the pressure was brought to 383 MPa. Besides, the crystal from cyclohexanone exhibits a smoother surface, a better transparency, and a more regular shape in comparison with others. A number of experimental results related to different RDX crystals are presented in this paper, which would be useful for RDX's molding application.

Key words: physical chemistry; RDX; crystal; recrystallization; mechanical performance



中国兵器工业发展论坛

为纪念中国兵工学会成立40周年。中国兵工学会初步定于2004年10月在北京举办中国兵器工业发展论坛。论坛将邀请国内著名科学家、军内外专家做主题报告。

征文内容

- 1、新军事变革给兵器工业带来的挑战和机遇;
- 2、兵器科学技术的最新进展与时代特征;
- 3、瞄准未来战场需求,走军民结合与开放之路,努力构建强大的国防科技工业体系;
- 4、坚持以信息化带动机械化,以机械化促进信息化,实现武器装备跨越式发展;
- 5、深化改革,创新发展,保障有力,重振兵工雄风。

论文撰写格式要求

- 1、标题小2号小标宋,居中排;
- 2、作者姓名小4号楷体,居中排;
- 3、单位、所在地、邮编小5号宋体,居中排;
- 4、摘要二字5号黑体,摘要内容5号仿宋体;字数为200~500字;
- 5、关键词三字5号黑体;具体内容5号仿宋体;个数为3~5个
- 6、正文5号宋体;字数最多不得超过6000字
- 7、参考文献四个字小5号黑体,具体内容小5号宋体;
- 8、作者简介四个字小5号黑体,具体内容小5号宋体;字数不超过100字。

(请在投稿同时提交软盘和1份清稿。) 征文截止日期: 2004年7月30日

通讯地址: 中国兵工学会秘书处学会工作部, 100089 e-mail: suggest@cos.org.cn