

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<sup>[1-3]</sup>。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<sup>[4]</sup>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<sup>[5-6]</sup>等也对球形 HMX 晶体颗粒进行了研究, 认为球形 HMX 球形度增加, 晶体品质得到提高。Brone lionell<sup>[7]</sup>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<sup>[8]</sup>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<sup>[9]</sup>, 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。

利用溶剂侵蚀法球形化炸药, 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  $\sigma$  的关系如下:

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

其中,  $\gamma$  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。

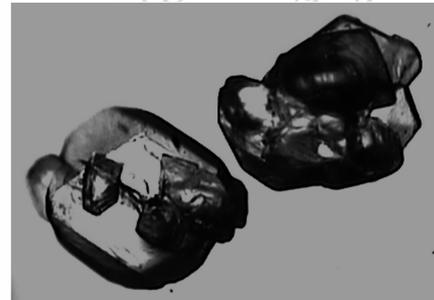
按 GJB772A-1997 方法 601.1、601.2 和 602.1 测试原料 HMX 及 Q-HMX-A 和 Q-HMX-B 晶体的撞击感和摩擦感度。撞击感度(爆炸百分数)测试条件为落锤质量为 2 kg,落高 25 cm,撞击感度(特性落高)测试条件为落锤质量为 2 kg,摩擦感度测试条件为摆锤质量 1.5 kg,摆角 90°。

采用李明<sup>[10]</sup>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<sup>-1</sup>。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。



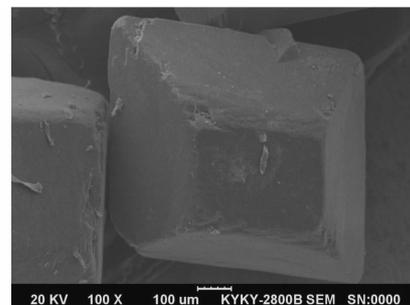
a. raw HMX(HMX-A)



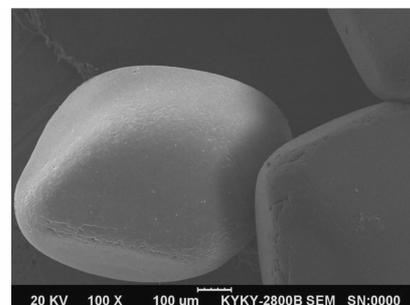
b. rounded HMX(Q-HMX-A)

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<sup>[11]</sup>:  $S = (d_{90} - d_{10}) / 2d_{50}$ 。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/ $\mu\text{m}$	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	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  $\text{N}_2$ 、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。

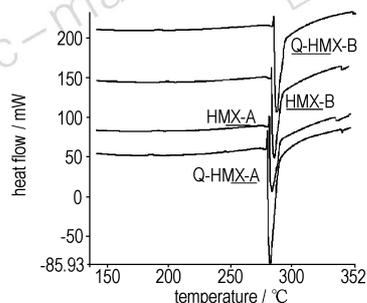


图 3 原料 HMX 和球形 HMX 的 DSC 曲线

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/%	$H_{50}/\text{cm}$	
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。

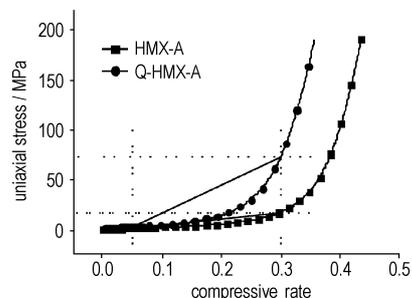


图 4 粗 HMX 球化前后的压缩力-位移曲线

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

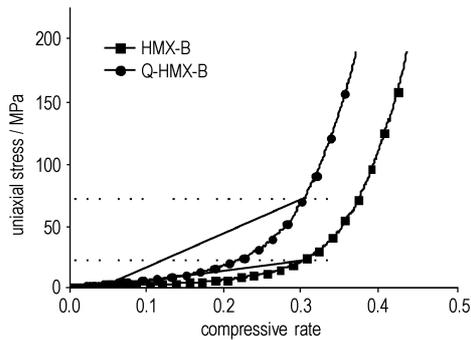


图5 细 HMX 球化前后的压缩力-位移曲线

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<sup>[10]</sup>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,  $\Delta L$  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<sup>[11]</sup>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.

## Preparation and Properties of Rounded HMX

XU Rong, LI Hong-zhen, HUANG Ming, NIE Fu-de, CHEN Ya

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

**Abstract:** HMX with round and smooth crystal particles was prepared by improving solvent etching, and was compared with raw HMX. Their particle sizes and morphologies were characterized with optical microscopy (OMS), scan electron microscope (SEM) and laser particle size analyzer, and packing densities were tested by standard vessel method, and thermal and mechanical properties were tested by differential scanning calorimeter (DSC) and the compressive stiffness test (CST). Results show that rounded HMX is round and smooth, the characteristics such as the powder size distributions, thermal properties and mechanical sensitivity do not change, while packing density is increased by 13% and mechanical properties are obviously improved.

**Key words:** physical chemistry; rounded HMX; packing density; mechanical property

**CLC number:** Tj55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.006

读者·作者·编者

## 欢迎订阅 2011 年《聚氨酯工业》 (邮发代号 28-344)

《聚氨酯工业》创刊于 1986 年,由中国聚氨酯工业协会和江苏省化工研究所有限公司主办,国内唯一公开发行的聚氨酯行业专业性科技刊物,现为中国科技核心期刊和中文核心期刊。被美国化学文摘(CA)和国内多家期刊数据库收录。国际标准连续出版物刊号:ISSN 1005-1902;国内统一连续出版物刊号:CN 32-1275/TQ。

《聚氨酯工业》主要报道聚氨酯制品及其原料等方面的科技成果与发展动态,以刊登行业专题综述、研究报告、生产应用和技术交流、分析测试方法以及生产设备技术进展为主,同时还刊登国内外聚氨酯技术及行业动态。适合涉及高分子合成材料特别是聚氨酯材料研制、应用及管理的科技人员和高等院校的老师范院校和研究人员阅读,创刊以来,受到国内外聚氨酯行业专家学者、企事业单位、生产技术人员以及高等院校的高度重视和一致好评,是从事聚氨酯行业人士的必备刊物。

《聚氨酯工业》为双月刊,全年订价 84 元(其中 4 元用于挂号邮寄发票),邮发代号 28-344,本刊发行部也可订阅。

为庆祝《聚氨酯工业》创刊二十周年,本刊隆重推出《聚氨酯工业》二十周年(1986-2006)期刊合集(DVD 光盘),欢迎来电垂询。

**欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!**

### 订阅办法:

1. 银行汇款 开户行:中国工商银行南京市草场门支行  
账 号:4301016309001017389  
户 名:江苏省化工研究所有限公司
2. 邮局汇款 地 址:南京市北京西路 72 号 邮 编:210024  
收款人:《聚氨酯工业》编辑部

### 联系方式:

电 话:025-83755190, 025-85664648(兼传真)

E-mail: puinj@jschemres.com

联系人:林霞

本刊常年办理订阅及补购手续,可用同一张汇款单办理汇款。并有合订本出售。