文章编号:1006-9941(2010)00-0000-00

高品质 RDX 的晶体特性及冲击波起爆特性

黄 明1,李洪珍1,徐 容1,周小清1,聂福德1,陈 波2

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621900;2. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900)

摘 要:采用折光指数匹配的光学显微技术、浮沉分析技术、扫描电镜、激光粒度仪等方法分别对比研究了高品质 RDX(D-RDX)与 普通 RDX 的晶间包藏物、晶体表观密度、表面光滑度、颗粒粒度与粒度跨度、晶体形状等晶体特性。结果表明:D-RDX 内部缺陷和 杂质很少,表观密度大于1.7980 g·cm⁻³,普通 RDX 的内部存在较多孔隙和杂质,表观密度小于1.7930 g·cm⁻³,D-RDX 比普 通 RDX 表面更光滑,粒度分布更窄。用 D-RDX 代替普通 RDX 与 TNT 浇铸,当 D-RDX 含量从 60% 提高到 70% 时,颗粒间的孔隙 率增加 0.66%,药柱的冲击波感度从隔板厚度 17 mm 增加到 18 mm,但仍然低于普通 RDX 的冲击波感度(20 mm),D-RDX 冲击 波感度比普通 RDX 降低 10% ~15%;将 D-RDX 和普通 RDX 用于浇铸固化 PBX 配方,D-RDX 的冲击波感度比普通 RDX 降低 31.4%。研究表明,D-RDX 和普通 RDX 晶体特性的不同导致其冲击波感度的起著差异。

关键词:物理化学; RDX; 晶体特性; 冲击波感度

中图分类号: TJ55; TQ564

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.00.000

1

1 引 言

人们通常所见的单质炸药 RDX/HMX 等由尺寸 分布在几个微米到几百个微米之间的晶体颗粒聚集而 成,这些颗粒聚集体包含了非常多的微观结构信息,如 晶体内部缺陷、物相含量/分布,颗粒表面结构、形状, 颗粒尺寸/分布等^[1-2]。研究表明,这些微观结构对炸 药宏观性质具有较大影响,获取这些微观结构信息的 宏观特征物理量,并将其与炸药宏观性能关联非常必 要^[3]。为此,我们首先建立了这些微观结构信息的宏 观特征物理量,称为晶体特性,在作者早前发表的文章 中^[4-5]已经对炸药的晶体特性进行了定义,其中包括 晶体颗粒特性和晶体内部特性,炸药晶体颗粒特性反 映晶体颗粒之间和晶体表面的信息,如晶体形状、晶体 表面的光滑程度、颗粒的大小及分布等:炸药晶体内 部特性反映晶体的内部信息,如晶体内的包夹物和晶 格缺陷等。同时,我们也使用了多种方法^[6-7]表征了 炸药晶体特性,并将结果与炸药宏观性能进行了关联, 发现具有不同晶体特性的单质炸药对其冲击波感度的 影响程度不同。

收稿日期: 2010-11-04; 修回日期: 2011-01-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11072225)和中物院重大基金(No. 2010A0103002)资助项目

作者简介:黄明(1969 -),男,研究员,硕士,主要从事炸药合成与结晶 研究。e-mail:

尽可能量化单质炸药的晶体特性是我们的重点研究方向之一。本研究从晶内包藏物、晶体表观密度、表面光滑度、颗粒粒度与粒度跨度、晶体形状等五个方面对RDX的晶体特性进行表征研究,目的是对比分析高品质RDX(D-RDX)与普通RDX在晶体特性上的差别。为考察晶体特性对炸药宏观性能的影响,我们使用了以TNT为基的熔铸炸药配方来对比研究D-RDX与普通RDX的颗粒形状、颗粒表面光滑程度等对成型工艺及冲击波感度的影响;使用了浇注固化的PBX炸药配方来对比研究D-RDX与普通RDX的晶体特性对冲击波感度的影响。,为晶体品质优化及进一步表征晶体特性提供参考。

2 实 验

2.1 材料与测试方法

某批次的普通 RDX 购自银光化工厂,密度分布: (1.788~1.793)g·cm⁻³。自制高品质 RDX (D-RDX) 是以普通 RDX 为初始物料,采用适当结晶工艺获得。分 别使用 LS230 激光粒度仪、KYKY2800 扫描电镜获得 D-RDX与 RDX 的晶体颗粒特性;使用折光指数匹配的 Questar 光学显微分析系统及自主研发的晶体表观密度 浮沉分析技术获得 D-RDX 与 RDX 的晶体内部特性。

熔铸药柱制备:称取一定量 TNT 到溶料桶中,加热、 搅拌使 TNT 全部熔解。再加入定量 D-RDX(RDX),搅拌 使 D-RDX(RDX)均匀分散到 TNT 熔融液相中,然后加入 手量固化剂,搅拌、固化后制成 Φ20 mm ×20 mm 试样。 然固药柱制备:称取一定量 D-RDX(RDX)、端羟基聚丁 二烯(HTPB)和固化剂等,捏合、固化后制成 Φ20 mm × 20 mm 药柱。药柱样品信息见表 1。

表1 D-RDX/RDX 药柱信息

Table 1Information of explosive charge casted by TNT orHTTB with D-RDX or commercial RDX

explosive charge	charge density /g • cm ⁻³	theoretical density $/g \cdot cm^{-3}$	extragranular pore volume (<i>EV</i>)/%
RDX/TNT,60/40	1.695	1.745	2.87
D-RDX/TNT,60/40	1.701	1.745	2.52
D-RDX/TNT,70/30	1.704	1.760	3.18
RDX/HTPB,80/20	1.510	1.533	1.53
D-RDX/ HTPB,80/20	1.512	1.535	1.50

表 2 D-RDX/普通 RDX 的晶体特性

Table 2 Properties of D-RDX and commercial RDX crystal

2.2 冲击波感度试验

采用标准 SSGT 铝隔板实验装置测试药柱冲击波 感度,用 Φ20 mm × 20 mm 的 JO-9159 作主发药,药 柱密度(1.860 ±0.002)g·cm⁻³;隔板采用铝隔板。 实验按 Bruceton 升降法进行,隔板厚度的升降步长为 0.5 mm。由标准施主药柱爆炸产生的冲击波,经过 铝隔板衰减后,作用于受主药柱(被测试样),通过测 定被测试样 50% 被起爆时的隔板厚度(G50)来表征 试样的相对冲击波感度。隔板值越大,入射到被测试 样的冲击波压力越低,冲击波感度越高;反之,冲击波 感度越低。

3 结果与讨论

测试获得的高品质 RDX 及普通 RDX 的晶体颗粒 特性和晶体内部特性等信息见表 2 和图 1。

sample	mean particle size/µm	particle size span	spherical extent / R_1	particle surface	crystal apparent density/g • cm ⁻³	intragranular pore volume (<i>IV</i>)/%
D-RDX	283	0.80	0.85	smoothness	>1.7980	<0.443
RDX	141	1.1	0.75	coarseness	<1.7930	>0.720



a. 普通 RDX



b. D-RDX

图 1 D-RDX/普通 RDX 晶体颗粒的折光指数匹配光学显微照片 Fig. 1 Optical microscopy of D-RDX and commercial RDX crystal with matching refractive index 从表 2 与图 1 可以看出, D-RDX 较普通 RDX 具 有晶体颗粒无明显棱角, 粒度分布更狭窄, 晶格缺陷与 晶内包夹物、表面缺陷更少的特征。下文拟从颗粒粒 度与粒度跨度、表面光滑度、晶体形状、晶体表观密度 以及晶内包藏物等五个方面讨论 D-RDX 与普通 RDX 的晶体特性, 然后再使用熔铸炸药和浇注 PBX 配方讨 论 D-RDX 与普通 RDX 的冲击波起爆特性。

3.1 RDX 晶体颗粒的粒度与粒度跨度

粒度与粒度跨度是反映晶体颗粒尺寸及尺寸分布 宽窄程度的基本物理量,是了解晶体颗粒特性的必要 手段。利用激光散射技术分析炸药粒子的粒度和粒度 跨度是一种表征粒子大小及分布的常用方法。分别测 试不同体积分量时的颗粒度,进而可计算出粒子在不 同区间的粒度跨度值。法国 ISL、荷兰 TNO 及澳大利 亚 Mulwala 等常用 D(10)、D(50)及 D(90)三个数 值的关系来描述 RDX 的粒度跨度^[8],见公式(1)。 $S = [D(90) - D(10)]/2 \cdot D(50)$ (1) 式中,S为粒度跨度,无量纲单位;D(10)为体积分量 累积到 10%的颗粒度,D(50)、D(90)的物理意义与 D(10)相同。 利用激光散射粒度仪测试得到 D-RDX 与普通 RDX 的平均粒度 D(50)、峰值粒度及 D(10)及D(90), 测试结果见表 3。利用公式(1)计算粒度跨度,计算结 果见表 2。由表 2 和表 3 可知, D-RDX 的粒度跨度为 0.8,普通 RDX 的粒度跨度为 1.1,说明 D-RDX 的粒度 分布更窄,这更加有利于炸药颗粒级配。

表 3 D-RDX/普通 RDX 的粒度与粒度分布

Table 3 Particle size and size distribution of D-RDX andcommercial RDX crystal

mode sample particle size/μm	particle size distribution			particle	
	size/µm	<i>D</i> 10/μm	<i>D</i> 50/μm	<i>D</i> 90/μm	span
D-RDX	280.4	87.2	283.2	540.5	0.80
RDX	140.1	65.7	141.4	375.9	1.1

3.2 炸药颗粒表面光滑度

由于 RDX 颗粒表面形态非常复杂,迄今为止还没 有一种合适的方法来定量表征 RDX 颗粒的表面光滑 度,法国 ISL 曾经采用压汞法和 BET 法分析颗粒表面 光滑程度,方法原理是利用晶体颗粒表面的吸附作用 使氮气或液汞发生浸润,分析氮气或液汞的体积变化 获得颗粒聚集体的比表面积,从而表征颗粒表面光滑 程度,但实验结果表明,两种方法的误差均较大,尤其 对于颗粒表面上尺寸小于 10 μm 的孔隙无法检测^[9]。 因此,目前国内外普遍采用光学显微镜(OMS)或扫描 电镜(SEM)直接观察颗粒表面的光滑程度。

本研究采用 SEM 定性分析 D-RDX 与普通 RDX 晶体颗粒的表面状态, D-RDX 与普通 RDX 晶体颗粒的表面 SEM 照片见图 2。研究表明在相同放大倍数下, D-RDX 表面更光滑, 而普通 RDX 表面既有半闭合的孔洞, 还有各种裂纹及附着的杂质等。

3.3 炸药晶体的形状

炸药晶体颗粒的形状通常使用球形度来表征,颗粒的球形度一般使用二维图形分析技术对 OMS 或 SEM 照片作统计平均处理。荷兰 TNO 实验室采用球 形因子 *R* 来表征颗粒的球形度^[10],*R* 值越大,颗粒球 形度越高。见公式(2)。

$R = 4\pi A/P^2 \tag{2}$

式中, *R* 为球形因子, 无量纲单位; *P* 为颗粒周长, mm; *A* 为颗粒投影面积, mm²。

由于相同体积下的球形颗粒具有最小比表面积, 因此球形的炸药晶体颗粒对于改善熔铸炸药或浇注炸 药的流变特性、提高装药密度有较大作用。本文采用 公式(2)对 D-RDX 与 RDX 的光学显微照片作统计分 析,结果表明 D-RDX 的球形度为 0.85,高于普通 RDX 的 0.75,这预示着 D-RDX 比 RDX 更有利于提 高熔铸炸药装药固含量,下文也说明,将粒度近似的 D-RDX 与 RDX 用于熔铸装药,当 D-RDX/TNT 组分 比例达到 70/30 时,混合物的流动性与 RDX/TNT 组 分比例为 60/40 相当。



a. 普通 RDX



b. D-RDX

图 2 D-RDX 与普通 RDX 表面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of D-RDX and commercial RDX crystal surface

3.4 炸药晶体表观密度

本药晶体表观密度取决于晶体内部缺陷的数量和 大小,缺陷数量越多,孔径越大,晶体表观密度越低。 炸药晶体内部缺陷是指由于晶体生长的不完整性导致 晶体内部空间点阵结构出现不连续。晶体晶格缺陷种 类繁多,比如由于晶格原子空位造成的点缺陷、晶体生 长过程中的位错造成的线缺陷、挛晶或聚晶造成的与 整个晶体点阵结构不连续的晶面缺陷以及晶体内部空 间结构的缺失造成的体缺陷等。表征炸药晶体内部缺 陷是 D-RDX表征的关键技术,目前正在研究的,方法 主要有匹配晶体颗粒表观密度的浮沉分析技术、小角 X/中子散射分析技术、核磁四极共振分析,、XRD、高精 度 μCT 扫描分析、环氧树脂包埋切片的原子力显微分 析法等。其中,由于匹配晶体颗粒表观密度的浮沉分 析技术能够综合反映、而且能够量化晶体内部缺陷,因 此这种方法被认为是一种最便捷、最有效的方法。该 方法的原理是选用两种高、低密度的容易混合的液体 配制成适宜浓度的溶液,将需要进行密度分级的样品 置于配制好的溶液中,待样品自然分层后,确定样品中 不同表观密度下的分量,从而实现颗粒密度分级。该 方法的精度可以达到0.0001 g·cm⁻³。

本文采用匹配晶体颗粒表观密度的浮沉分析技 术测试样品的表观密度, D-RDX 与 RDX 样品的表观 密度测试结果见表 1。其中用于密度分级的溶液采 用室温溴化锌水溶液, 适 宜 的 浓 度 范 围 为 1.0 ~ 2.65 g·cm⁻³。溴化锌水溶液配制按经验公式(3)^[11]。 $\rho = 2.7928c + 0.2679$ (3) 式中, ρ 为溶液密度, g·cm⁻³; c 为溴化锌在溶液中 的重量百分含量, (g/g)%。

测试表明 D-RDX 的表观密度大于 1.7980 g · cm⁻³, 而普通 RDX 的表观密度小于 1.7930 g · cm⁻³(见表 2)。

3.5 炸药的晶间包藏物

单质炸药的晶间包藏物是指单质炸药晶体内部孔 隙中包藏的杂质,其来源取决于结晶过程,在炸药结晶 过程中形成的晶间包藏物主要包括溶剂、非溶剂(空 气或添加剂)以及少量其它杂质等。R4 计划^[3]认为 使用色谱分析技术并不能很好地区分 D-RDX 和 RDX 的晶间包藏物。我们在早前的研究中也发现,利用高 效液相色谱(HPLC)分析 D-RDX 和 RDX 的纯度,发 现它们分别为100%和99.8%,而且 HPLC 也不能分 辨样品中的杂质是来源于晶体内部还是晶体表面或颗 粒之间。

折光指数匹配的光学显微观察技术可以观察到晶体内部的包藏物,该方法的原理是,将炸药颗粒置于溶液中,在光学显微镜下观察,当溶液的折光指数与炸药晶体的折光指数匹配时,炸药颗粒内部的缺陷就可以在显微镜视窗中观察到,利用二维图形分析技术,就可进一步对颗粒的外形进行定量分析。普通 RDX 的折光指数匹配前后光学显微照片见图 3。

从折光指数匹配后的普通 RDX 光学照片上可以 观察到晶体内部有较多黑斑,这是晶体内部孔隙和杂 质造成的;而没有经过折光指数匹配的普通 RDX,则 只能看到晶体的大致形貌。由于折光指数匹配的光学 显微观察技术可以很好地区分高品质 RDX 和普通 RDX,因此,R4 计划^[3]将这种方法列为从材料层面上 区分高品质 RDX 和普通 RDX 的鉴别性方法之一。



a. 匹配前



b. 匹配后

图 3 普通 RDX 的折光指数匹配前后光学显微照片 Fig. 3 Optical microscopy of commercial RDX crystal with matching refractive index before and after

3.6 熔铸炸药的冲击波感度

将 D-RDX 和普通 RDX 按相同工艺与 TNT 浇铸, 实验发现,普通 RDX 在配方中的含量为 60%时,混合 物的流动性适宜于浇铸,当普通 RDX 含量提高到 65% 时,混合物过于粘稠不能浇铸。使用 D-RDX 代替普通 RDX 浇铸时, D-RDX 含量为 60%时,混合物浇铸时固 液相易分层,不宜浇铸。当提高 D-RDX 含量到 70% 时,混合物的流动性适宜于浇铸。将浇铸固化后的炸药 件加工成 Φ20 mm × 20 mm 的药柱,测试药柱相对密 度并计算颗粒间孔隙率(*EV*),*EV* 的计算采用公式(4)。

$$EV = (1 = \frac{\rho_{\text{test}}}{\rho_{\text{theo}}}) \times 100\%$$
(4)

用标准铝隔板试验测试 D-RDX 与普通 RDX 为基的熔铸炸药的冲击波感度,感度值采用隔板厚度 G50 表示,结果见表4。试验表明,在黑索今含量均为60%时,D-RDX 与 RDX 药柱内部颗粒间的孔隙率近似,分别为2.52%和2.87%,但 D-RDX 的冲击波感度却比普通 RDX 降低15%。当 D-RDX 含量从 60% 提高到70%时,颗粒间的孔隙率虽然增加到3.18%,药柱的冲击波感度从隔板厚度 17 mm 仅增加到18 mm,冲击波感度降幅仍然达到10%。这些事实可以得出两个结论,一是颗粒间孔隙率增加,药柱冲击波感度相应

增加; 二是用 D-RDX 代替 RDX 与 TNT 浇铸,即使固含量提高 10%,其冲击波感度仍然低于普通 RDX 的冲击波感度,这说明 D-RDX 可以在提高炸药固含量的同时降低冲击波感度。对此,作者认为这是由于 D-RDX比普通 RDX 的粒度跨度更窄、表面更光滑、球形度更大,这些因数有利于提高炸药固含量、降低冲击 波感度。

表4 D-RDX 与普通 RDX 为基的熔铸炸药冲击波感度

 Table 4
 Shock wave sensitivity of melted charges of D-RDX or commercial RDX with TNT

component	RDX/TNT 60/40	D-RDX/TNT 60/40	D-RDX/TNT 70/30
G50/mm	20	17	18
decreased extent of shock wave sensitivity/%	-	15	10

3.7 浇注 PBX 的冲击波感度

目前,从性能层面上区分 D-RDX 与普通 RDX 的公 认方法是采用低压冲击波试验测试浇注 PBX 药柱的冲 击波感度。表 5 给出了 D-RDX 与普通 RDX 的 PBX 药 柱低压冲击波感度,为便于比较 D-RDX 对普通 RDX 的 降感程度,表 5 中也列出了国际上其它几种普通 RDX、 高品质 RDX 的冲击波感度,试验采用了相同的 PBX 配 方(RDX/HTPB, 80/20)^[8]。结果表明 D-RDX 的冲击 波感度比普通 RDX 降低 31.4%,法国与挪威的数据分 别为 26.7%和 30.4%。证明本文研究的 D-RDX 与国 际上其它几种高品质 RDX 产品性能相当。

表 5 D-RDX 与 RDX 为基的浇铸炸药冲击波感度

Table 5Shock wave sensitivity of casted charges of D-RDXor commercial RDX with TNT

	G50 of commercial RDX/mm	G50 of D-RDX /mm	decreased extent of shock wave sensitivity/%
SNPE(France)	16.8	12.3	26.7
Albion(Australia)	17.1	11.9	30.4
ICM(China)	17.5	12.0	31.4

4 结 论

高品质 RDX 具有晶格缺陷与晶内包夹物少、表面

缺陷少、外形无明显棱角, 粒度分布更窄等晶体特性。 RDX 晶体特性的不同导致其炸药配方的冲击波感度 产生显著差异, 以高品质 RDX 为基的熔铸炸药和浇铸 固化 PBX 的冲击波感度, 比普通 RDX 分别降低 15% 和 31.4%。

参考文献:

- Borne L, Patedoye J C. Quantitative characterization of internal defects in RDX crystals[J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 1999,24: 255 – 259.
- [2] Borne L. Influence of intragranular cavities of RDX particle batches on the sensitivity of cast wax bonded explosives [C] // 10th International Detonation Symposium. Boston, Massachusetts, USA. 1993: 286 – 293.
- [3] Doherty R M, Nock L A, Watt D S. Reduced sensitivity RDX round robin programme-update [C] // 37th International Annual Conference of ICT on Energetic Materials. Karlsruhe, Germany. 2006.
- [4]黄明,李洪珍,徐容,等.降感黑索今研究[J].含能材料,2006,14
 (6):492.
 HUANG Ming,LI Hong-zhen,XU Rong,et al. Research of insensitive RDX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao),2006,14(6):492.
- [5] 高晓敏,黄明. I-RDX 及其 PBX 老化研究进展[J]. 含能材料, 2010,18(2): 236-240.
 GAO Xiao-min,HUANG Ming. Review on ageing of I-RDX and I-RDX based PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*),2010,18(2): 236-240.
 [6] 花成,黄明,黄辉,等. RDX/HMX 炸药晶体内部缺陷表征与冲击
- [6] 花成, 頁明, 頁牌, 寺. KDA/HMA 定约面体內部歐國表征与评 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 od RDX/HMX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2010, 18(2): 152-156.
- [7] LI Ming, HUANG Ming, KANG Bin, et al. Quality evaluation of RDX crystalline particles by confined quasi-static compressing method[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 32: 401 - 405.
- [8] Lochert I J, Franson M D, Hamshere B L. Reduced sensitivity RDX part I : Literature review and DSTO evaluation. DSTO-TR-1447 [R], DSTO, 20
- [9] Borne L, Beauchamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation [C] //12th International Detonation Symposium. San Diego, CA, 2002.
- [10] Van der steen Willem Duvalois, Ata Hordijk. Crystal quality and less sensitivity explosives [C] // Insensitive Munitions Technology Symposium. Williamsburg, USA. June 16 – 18, 1992: 203 – 210.
- [11] Bouma R H B, Van der Heijden A E D M. Evaluation of crystal defects by the shock sensitivity of energetic crystals suspended in a density-matched liquid [C] // 32nd International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany. July 3 – July 6,2001.

Evaluation of Crystal Property and Initiation Characteristics of Decreased Sensitivity RDX

Document code: A

HUANG Ming¹, LI Hong-zhen¹, XU Rong¹, ZHOU Xiao-qing¹, NIE Fu-de¹, CHEN Bo²

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The crystal characteristics of decreased sensitivity RDX (D-RDX) and commercial RDX (RDX) were studied by optical microscopy with matching refractive index, scan electron microscopy (SEM), sink-float process and laser particles apparatus. It is found that there was obvious difference of crystal characteristics such as microstructure of inter crystalline voids, particle size and distribution, shape, morphology between D-RDX and commercial RDX. The crystal characteristics value of D-RDX were measured: average particle size being 283 μ m, the span of size distribution being 0.8, spherical degree being 0.85, smooth particle surface, explosive particles apparent density being above 1.798 g \cdot cm⁻³. The shock wave sensitivities of D-RDX and commercial RDX were measured by using small scale-gap test, from which the decrease level of the shock wave sensitivity of D-RDX melted with TNT is 10% –15% and casted with HTPB is 31.4%. The difference of shock wave sensitivity of melted or casted explosive charge relates closely to the crystal characteristics of RDX.

Key words: physical chemistry; RDX; crystal characteristics; shock sensitivity

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.00.000

图文摘要:图1b

CLC number: TJ55: TQ564

The crystal properties of decreased sensitivity of RDX(D - RDX), such as microstructure of inter crystalline voids, particle size and distribution, shape, morphology, were evaluated. And the shock wave sensitivities of D – RDX was characterized by using small scale – gap test.