

# 溶剂体系温度对细化 HMX 性能的影响

张 鑫, 刘梦雅, 徐 聪, 郭 晨, 侯聪花

(中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051)

**摘 要:** 采用喷雾干燥法, 以丙酮为溶剂, 在不同入口温度下细化得到 HMX。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线粉末衍射仪 (P-XRD) 及差示扫描量热法 (DSC) 对其性能进行表征及分析, 并测试了原料 HMX 以及细化 HMX 的撞击感度。结果表明, 在入口温度为 80℃ 时, 制备的 HMX 形貌趋于球形且表面光滑, 粒径分布均匀; 与原料 HMX 相比, 细化后的 HMX 表观活化能降低了 42.17 kJ/mol, 指前因子降低明显; 特性落高由 33.50 cm 升高至 63.23 cm, 安全性能得到提高。

**关键词:** HMX; 喷雾干燥; 入口温度; 热分析; 撞击感度

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2020.06.010

## Effect of Solvent System Temperature on Performance of Refined HMX

ZHANG Xin, LIU Meng-ya, XU Cong, GUO Chen, HOU Cong-hua

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051)

**Abstract:** By use of spray drying method, the HMX was refined at different inlet temperatures based on acetone as solvent. The samples were characterized and analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (P-XRD) and differential scanning calorimetry (DSC), as well as the impact sensitivity of raw material and refined HMX were tested. The results show that when the inlet temperature is 80℃, the morphology of HMX prepared under this condition tends to be spherical, the surface is smooth, and particle size distribution is uniform. Compared with the raw material HMX, the apparent activation energy of the refined HMX is reduced by 42.17 kJ/mol, and the pre-exponential factor decrease significantly. The characteristic drop height increases from 33.50 cm to 63.23 cm, which shows the safety performance is improved.

**Key words:** HMX; Spray drying; Inlet temperature; Thermal analysis; Impact sensitivity

奥克托今 (HMX) 作为一种常见的高能单质炸药, 被广泛应用于各种固体推进剂、战斗部中, 但由于其机械感度较高, 在生产、贮存及运输中存在危险性。因此, 在保证安全性的前提下解决高能钝感之间的矛盾成为研究热点<sup>[1]</sup>。已有研究表明, 对 HMX 进行超细化和球形化处理可以降低其机械感度。喷雾干燥法不仅可以满足细化和球形化的双重要求, 而且操作简单、易于控制, 所得产物形貌好, 所用溶剂可以回收, 对环境较为友好。杨光成等<sup>[2]</sup>采用喷雾干燥法制

备得到了粒径在 3 μm 左右, 且晶型未发生转变的 -HMX。徐文峰<sup>[3]</sup>采用喷雾干燥法对 HNS 炸药进行了微粉化, 研究了不同入口温度、溶液浓度、泵速率对颗粒形貌的影响; 同时建立了 HNS 结晶模型, 并验证了模型的正确性。李小东等<sup>[4]</sup>采用  $L_9(3^4)$  正交实验优化喷雾干燥法制备球形 HMX, 找到最优工艺条件, 最终得到中值粒径 997.56 nm 的 β-HMX, 但未考虑不同入口温度在喷雾细化中的影响。王江等<sup>[5]</sup>采用喷雾干燥法, 通过改变入口温度、质量分数、压强等条件制备

收稿日期: 2020-08-29

作者简介: 张鑫 (1994 -), 女, 硕士研究生, 主要从事火工安全技术研究。

得到了中值粒径为 $2.82\mu\text{m}$ ，表面光滑的超细RDX颗粒。

本文以丙酮为溶剂，采用喷雾干燥法制备了HMX，研究不同入口温度对HMX晶体形貌的影响，并对其进行了热分析和撞击感度等性能表征，为制备超细球形化HMX提供了参考。

## 1 实验

### 1.1 材料及仪器

HMX，甘肃银光化学工业集团有限公司；丙酮，分析纯，天津市申泰化学试剂有限公司。QIQIANG-6000Y 型喷雾干燥机，上海启前电子科技有限公司；HH-WO-3L 型智能数显恒温油浴锅、DFY-5L/20 型低温恒温反应浴，巩义市予华仪器有限责任公司；SHN-111 型循环水式多用真空泵，北京科伟永兴仪器有限公司；S-4700 型冷场发射扫描电子显微镜，日本日立公司；DX-2700 型 X 射线粉末衍射系统，丹东浩元公司；DSC-131 型差示扫描量热仪，法国 Setaram 公司。

### 1.2 实验过程及原理

首先，将原料HMX溶于丙酮中，充分超声搅拌形成一定浓度的悬浮喷雾前驱体溶液。在一定入口温度下，将前驱体溶液通过蠕动泵进入喷雾干燥机，液体入口速度控制为 $7.5\text{mL/min}$ ，干燥机旋风风速为 $35\text{m}^3/\text{h}$ ，喷雾干燥气体流量为 $360\text{L/h}$ 。HMX溶液经过喷雾干燥机高速旋转的雾化轮分散形成小雾滴，再经过干燥筒的热氮气时，溶剂快速蒸发，最终析出HMX颗粒。在此过程中，随着溶剂蒸发到某一时刻，HMX溶液达到过饱和状态，晶核开始形成，当其粒度大于临界粒度时，晶核稳定下来，然后未结晶的HMX在热氮气的推动下，从溶液中扩散到已结晶的HMX表面，从而使HMX晶体进一步生长，最终得到粉状或球形状的炸药颗粒。

将喷雾干燥机的入口温度分别设置为 $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 和 $90^\circ\text{C}$ ，将在此5种温度下制备的HMX颗粒分别标记为HMX-1，HMX-2，HMX-3，HMX-4和HMX-5。

### 1.3 样品表征及性能测试

通过S-4700型冷场发射扫描电子显微镜（SEM）对制备的HMX粒子形貌进行表征；通过DX-2700型射线粉末衍射系统对原料HMX以及细化后HMX晶型进行测试，步进角度 $5^\circ\sim 50^\circ$ ；采用DSC-131型差示扫描量热仪对样品的热分析性能进行测试，测试条件为：坩埚加盖打孔，氮气流量 $30\text{mL/min}$ ，试样质量 $(0.7 \pm 0.1)\text{mg}$ ，升温速率分别为 $5^\circ/\text{min}$ 、 $10^\circ/\text{min}$ 、 $15^\circ/\text{min}$ 、 $20^\circ/\text{min}$ ，参比物为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；根据GJB 772A-1997方法601.312型工具法测试撞击感度，环境温度为 $10\sim 35^\circ\text{C}$ ，相对湿度不大于 $80\%$ ，落球 $(5.000 \pm 0.002)\text{kg}$ ，药量 $(35 \pm 1)\text{mg}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 P-XRD 分析

对原料HMX以及不同入口温度条件下喷雾细化得到的超细HMX进行XRD谱图分析，如图1所示。

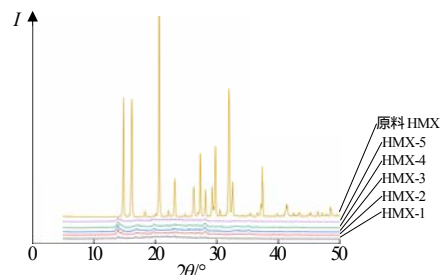


图1 不同温度条件下喷雾细化得到的超细HMX的XRD图谱  
Fig.1 XRD patterns of ultrafine HMX prepared by spray refinement under different temperature conditions

由图1可以看出，不同入口温度条件下得到的超细HMX的衍射峰形基本一致，与HMX原料的衍射峰对比，其衍射角度均向前移动了 $1\sim 2^\circ$ ，这可能是因为HMX经过喷雾干燥后，晶粒尺寸达到纳米级而引起晶胞畸变<sup>[6]</sup>。由图1还可以看出，相对于原料HMX，细化后的HMX衍射峰峰高降低，峰宽变宽，根据Scherrer公式<sup>[7-8]</sup>可知，晶粒尺寸与衍射峰的半高峰宽成反比，由于细化后组成HMX微粒的晶体尺寸达到了纳米级，比HMX原料中的晶体尺寸小，导致衍射峰展宽。

### 2.2 晶体形貌分析

采用SEM对原料HMX以及采用喷雾干燥法在不

同入口温度下制备的超细 HMX 的形貌进行表征,如图 2 所示。

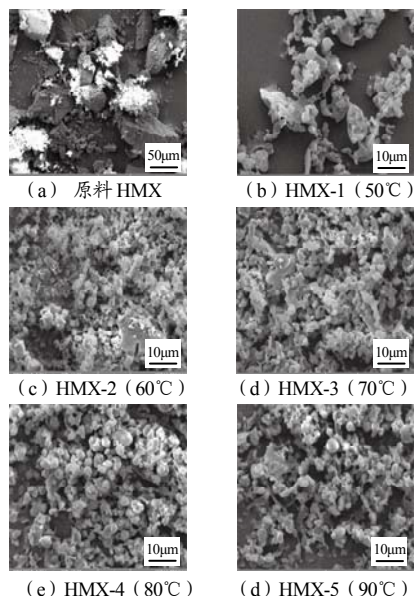


图 2 不同温度下制备的 HMX 及原料的 SEM 图

Fig.2 SEM images of raw materials and HMX prepared at different temperatures

当入口温度为 80 时,喷雾干燥法制备的 HMX-4 颗粒呈球形,分布比较均匀,且颗粒表面光滑;当入口温度低于 80 时,随着温度降低,在 60 和 70 时,虽然有一部分颗粒呈现球形,但大部分球形化效果不明显,并且有严重的团聚现象,细化的 HMX 颗粒表面形貌存在缺陷。在 50 时出现了与原料 HMX 形貌相似的菱形,说明细化效果较差;当入口温度为 90℃ 时,细化的 HMX 颗粒趋于球形,表面光滑,但表面存在缺陷。这是由于当温度低于 80 时,随着温度降低, HMX 溶液稠度增大,溶质流动性变慢,导致未结晶的溶质很难从溶液中移动到晶体表面,从而抑制了晶体生长,使得细化效果较差<sup>[9]</sup>。当温度为 80 时,喷出的小液滴可以完全蒸发,溶剂不会吸附在 HMX 晶体表面,从而促进各个晶面生长,最终形成球形化的 HMX 颗粒。当温度高于 80 时,小液滴蒸发速度加快,丙酮溶剂最先在 HMX 晶体最外层形成表面结构,由于里层还存在丙酮溶剂,因此在该温度下会继续蒸发,最终形成的蒸汽会从里向外移动冲破该结构,导致形成的 HMX 颗粒表面存在缺陷<sup>[10]</sup>。综上所述,80 是制备球形 HMX 颗粒的最佳温度。

### 2.3 热性能分析

采用差示扫描量热法 (DSC) 在升温速率分别为

5℃/min、10℃/min、15℃/min、20℃/min 的条件下,对原料 HMX 和超细 HMX 进行热性能分析,结果如图 3 所示。

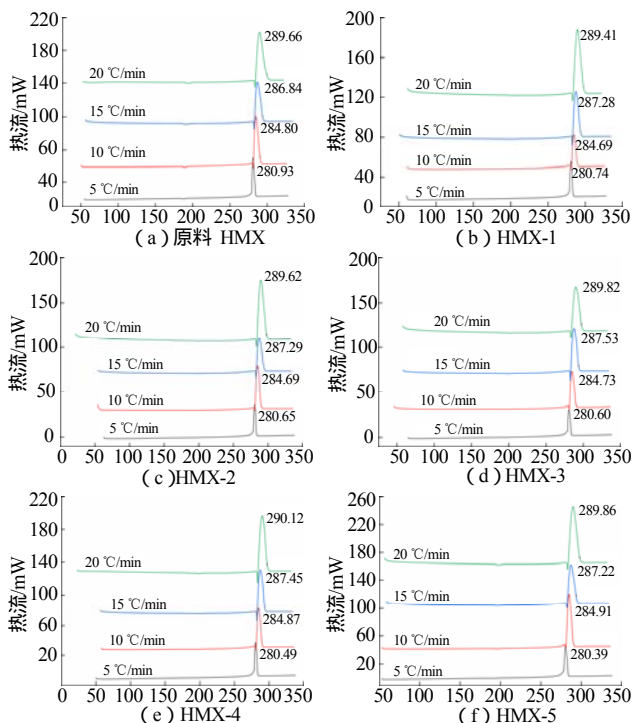


图 3 不同升温速率下原料 HMX 与超细 HMX 的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of raw materials HMX and ultrafine HMX at different heating rates

如图 3 所示,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。根据 Kissinger 公式和热爆炸临界温度计算公式<sup>[11-12]</sup>可以分别计算热分解表观活化能  $E_a$ 、指前因子  $A$ 、HMX 升温速率趋近于 0 时的峰温  $T_{p0}$  和热爆炸临界温度  $T_b$ 。计算结果见表 1。

表 1 超细 HMX 和原料 HMX 的热分解动力学参数

Tab.1 Kinetic parameters of the thermal decomposition of ultrafine HMX and raw HMX

样品	入口温度/℃	$E_a$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$A$ /min <sup>-1</sup>	$T_{p0}$ /℃	$T_b$ /℃
原料 HMX	-	411.85	$5.64 \times 10^{38}$	272.6	274.1
HMX-1	50	407.41	$2.15 \times 10^{38}$	274.5	276.0
HMX-2	60	394.94	$1.42 \times 10^{37}$	274.0	275.5
HMX-3	70	382.45	$9.20 \times 10^{35}$	274.32	275.97
HMX-4	80	369.68	$5.65 \times 10^{34}$	272.42	274.10
HMX-5	90	377.35	$3.06 \times 10^{35}$	271.12	272.75

从表 1 可知,与原料 HMX 相比,喷雾干燥制备的超细 HMX 表观活化能和指前因子均有所降低。在 80 条件下制备的超细 HMX 降低效果显著,其表观

活化能降低 42.17kJ/mol。这是因为经过喷雾干燥细化后的 HMX 粒径变小,比表面积变大,传热速率加快,导致活化能降低,从而热安定性得到提升。同时,不同温度下制备的超细 HMX 与原料 HMX 的热爆炸临界温度十分接近,说明细化前后热感度变化不明显。

#### 2.4 热性能分析

原料 HMX 以及不同入口温度下制备的超细 HMX 撞击感度试验结果如表 2 所示。

表 2 原料 HMX 与超细 HMX 的撞击感度  
Tab.2 Impact sensitivity of raw material HMX and ultrafine HMX

样品	入口温度/ ℃	$H_{50}$ /cm	标准偏差
原料 HMX	-	33.50	0.08
HMX-1	50	42.28	0.07
HMX-2	60	46.65	0.05
HMX-3	70	51.57	0.05
HMX-4	80	63.23	0.07
HMX-5	90	57.65	0.06

由表 2 可以看出,与原料 HMX 相比,不同入口温度下喷雾细化的 HMX 特性落高明显提高,尤其是 HMX-4 (入口温度 80℃),由原料的 33.50cm 提升至 63.23cm,这是因为 HMX 在细化后,颗粒粒径减小,当受到相同的外界冲击载荷时,单位面积有更多粒子承受撞击的作用力,每个粒子承受作用力减少,从而降低感度<sup>[13-14]</sup>。另一方面,在 80℃ 形貌最趋于球形化,表面光滑,热点因没有聚集点而很难形成,从而实现降感。

### 3 结论

(1) 通过喷雾干燥法制备了超细 HMX,以丙酮为溶剂,在入口温度为 80℃ 所得到的超细 HMX 形貌大多数趋于球形,表面光滑,粒径达到微米级。

(2) 与原料相比,当入口温度为 80℃ 时,制备的超细 HMX 表观活化能降低了 42.17kJ/mol,指前因子降低明显,热爆炸临界温度也相应减小,说明 80℃ 条件下制备的超细 HMX 具有较好的热稳定性。

(3) 不同入口温度下制备的 HMX 撞击感度均有所降低,但在 80℃ 条件下降低效果最为明显, $H_{50}$  从 33.50cm 升至 63.23cm 表明此条件下制备的 HMX 安全性能提升最明显。

#### 参考文献:

- [1] 吕春绪. 绿色硝化研究进展[J]. 火炸药学报, 2011(01): 1-8.
- [2] 杨光成, 聂福德. 超细 HMX 的制备与表征研究[J]. 含能材料, 2004(06): 350-352, 357.
- [3] 徐文峰, 黄浩, 王晶禹, 张景林. 喷雾干燥过程条件对 HNS 微粉化形貌的影响[J]. 火炸药学报, 2008(05): 5-8.
- [4] 李小东, 王江, 冀威, 王晶禹, 安崇伟. 喷雾干燥法制备球形 HMX 的正交实验[J]. 含能材料, 2016, 24(05): 439-443.
- [5] 王江, 李小东, 王晶禹, 等. 喷雾干燥法中溶剂对 RDX 颗粒形貌和性能的影响[J]. 含能材料, 2015, 23(03): 238-242.
- [6] 李小东, 石晓峰, 王晶禹, 等. HMX 基纳米复合含能微球的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2016, 44(03): 86-88.
- [7] Langford J I, Wilson A J C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size[J]. Journal of Applied Crystallography, 2015, 11(7): 102-113.
- [8] Shen J P, Duan X H, Luo Q P, et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(5): 1759-1765.
- [9] 侯聪花, 郭晨, 刘志强, 贾新磊, 张诗敏. 非溶剂体系温度对细化 RDX 影响的分子动力学模拟及实验研究[J]. 火炸药学报, 2018, 41(04): 375-381.
- [10] Cao X, Duan X, Pei C. Study on crystallization kinetics and the crystal internal defects of HMX[J]. Crystal Research & Technology, 2013, 48(1): 29-37.
- [11] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [12] 胡荣祖. 从事热化学热分析科研工作 45 年的回顾[J]. 火炸药学报, 2008(02): 109-112.
- [13] Borne L, Mory J, Schlessner F. Reduced sensitivity RDX (RS - RDX) in pressed formulations: respective effects of intra-granular pores, extra-granular pores and pore sizes[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2010, 33(1): 37-43.
- [14] 吕春玲, 张景林. 粒度对 HMX 撞击感度的影响[J]. 爆炸与冲击, 2003, 23(005): 472-474.