

## 降感RDX的制备及晶形控制

王元元, 刘玉存, 王建华, 刘登程

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:**采用溶剂-非溶剂重结晶方法制备了降感RDX,研究了温度、溶剂、非溶剂、搅拌强度、表面活性剂和加料方式等工艺条件对双重结晶的影响。采用光学显微镜和扫描电镜分析了所得晶体的形貌,测定了其撞击感度。结果表明,采用最佳工艺条件:70℃,二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,甲醇为非溶剂,糊精为表面活性剂,搅拌强度1000r/min,改善了RDX的晶貌和内部质量,降低了撞击感度。通过控制溶液的初始浓度可制得不同粒度的RDX,粒径为100~120μm晶体的撞击感度比原料降低了34%。

**关键词:**材料科学;炸药;RDX;重结晶;降感;撞击感度;晶形控制

**中图分类号:** TJ55;TQ564

**文献标志码:** A

**文章编号:**1007-7812(2009)02-0044-04

## Preparation and Crystal Control of Desensitized-RDX

WANG Yuan-yuan, LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, LIU Deng-cheng

(College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The desensitized RDX was prepared by the method of solvent-nonsolvent recrystallization, the effect of different conditions, such as temperature, solvents, surface-active agents, stirring strength and feeding modes was studied. The results obtained by an optical microscope, SEM and the impact sensitivity test show that the crystal shape and inner quality of crystallized RDX are improved and the impact sensitivity is reduced adopting the best process conditions: 70℃, DMSO-solvent, methanol-nonsolvent, dextrin-surface active agent, 1000r/min stirring strength. The different sizes by controlling RDX concentration of initial solution was gained. The impact test results indicate that the impact sensitivity of granulation 100—120μm is decreased by 34%.

**Key words:** material science; explosive; RDX; recrystallization; reduced sensitivity; impact sensitivity; crystal control

## 引言

RDX广泛应用于发射药、推进剂和混合炸药中,由于其感度较高,使应用受到一定限制。目前,对RDX的钝感化研究较多,并取得一定的成果<sup>[1]</sup>。法国SNPE公司对RDX进行了降感研究工作,研制出不敏感RDX,目前已经批量生产<sup>[2]</sup>;澳大利亚也进行了类似的研究,并将钝感后的RDX命名为RS-RDX<sup>[3]</sup>。Yoshimass Suzuki等人<sup>[4]</sup>对重结晶法制备出的RS-RDX和标准RDX的多项性能参数进行了深入的研究。I RDX和RS RDX的晶体形状与普通RDX有明显差异,表现为外形圆滑,棱角较少,晶体透明度高,内部缺陷较少<sup>[5]</sup>。封雪松<sup>[11]</sup>等人主要通过选择不同的溶剂进行降感RDX的研究,得到撞击感

度最低为54%,但是没有对重结晶的其他条件进行研究。

本研究通过对重结晶条件的对比选择,改善晶体形状及质量,获得形貌规整、内部质量较好的RDX晶体,达到降低感度的目的。

## 1 实验

## 1.1 实验原理

结晶过程中控制晶核的形成和生长,对晶体的质量如粒度、均匀程度等有着重要的影响<sup>[6]</sup>。根据阿伦纽斯(Arrhenius)速度常数公式和吉布斯(Gibbs)公式,导出晶核成长的速率公式为:

$$r = A \exp \left[ -\frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (1)$$

收稿日期:2008-06-31; 修回日期:2009-02-26

作者简介:王元元(1982—),女,硕士研究生,主要从事含能材料性能研究。

式中:  $r$  为成核速率;  $A$  为频率因子;  $\sigma$  为固液两相间的界面张力;  $V$  为分子的体积;  $k$  为波尔兹曼常数;  $T$  为绝对温度;  $S$  为溶液的过饱和度。

由式(1)可知,影响成核速率的主要因素为结晶介质的温度  $T$ 、溶液的过饱和度  $S$  及表面张力  $\sigma$ 。此外,如搅拌、杂质种类及溶液中的其他微小固体微粒等,均对成核产生不同程度的影响。

根据晶体成长的扩散机理,导出晶体成长过程的速率为:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} AS \quad (2)$$

式中:  $dm/dt$  为晶体成长速率;  $D$  为扩散系数(决定于介质温度、黏度等因素);  $\delta$  为液膜厚度;  $A$  为晶体表面积;  $S$  为溶液的过饱和度。

由式(2)可知,影响晶体成长的主要因素为结晶介质的温度和溶液的过饱和度。此外,搅拌可以降低固液界面的滞留层即液膜的厚度,从而提高晶体的成长速率<sup>[7]</sup>。

## 1.2 实验过程

### 1.2.1 不同粒度RDX的制备

实验温度为70℃,以DMSO为溶剂,甲醇为非溶剂,糊精为表面活性剂,搅拌速度1000r/min,通过改变溶液中RDX的初始浓度<sup>[8]</sup>或预加晶种<sup>[9]</sup>,制得不同粒度的RDX晶体,如表1。

表1 不同粒度RDX的制备

Table 1 Preparation of RDX with different particle size

样品	$w$ (初始RDX)/%	粒度/ $\mu\text{m}$
1	40	100~120
2	预加晶种	200~210
3	32	50~70
4	45	140~150

称取一定量的RDX,加入溶剂和表面活性剂进行溶解;加入非溶剂,搅拌一定时间后得到RDX晶体。控制水浴温度、搅拌强度、非溶剂的加入方式以及结晶时间。真空抽滤,同时用非溶剂进行洗涤,烘干。

### 1.2.2 性能测试

通过光学显微镜和SEM观察晶体形貌;按照GJB772A-97撞击感度测定12型工具法,采用(10±0.01)kg落球,(250±1)mm落高,(50±1)mgRDX,95%置信水平,通过爆炸概率法测试其撞击感度。

## 2 结果与分析

### 2.1 影响重结晶的因素

#### 2.1.1 温度的影响

温度对晶体颗粒的大小以及形状有很大影响。相

关文献指出<sup>[10]</sup>,10~15℃下,RDX呈针状,过高或者过低温度下,晶体生长成圆盘状,60~70℃最适宜球形RDX的生长。通过光学显微镜观察,60℃制备的RDX大小不均,能明显看见内部有杂质包覆,70℃下,晶体形貌规整、缺陷减少。主要原因是温度升高,溶液黏度降低,扩散系数增大,有利于晶体生长。图1为不同温度下重结晶RDX的光学显微照片。

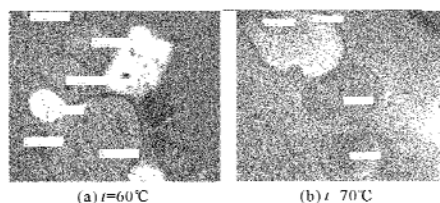


图1 不同温度下重结晶RDX的光学显微镜照片

Fig. 1 The optical microscope photos of RDX recrystallized at different temperatures

由图1可以看到,60℃下有包裹体产生,包裹体主要是由于外部生长条件的变化引起的,如过饱和度波动,晶体不同晶面上的不同部位溶质供应不均匀,造成过饱和度差别过大,此时生长界面的稳定性被破坏,造成不规则生长,在溶质供应不足的部位容易造成母液包裹。因此,70℃较适宜RDX晶体的生长。

#### 2.1.2 溶剂的影响

制备RDX常用的溶剂有二甲基亚砜(DMSO)和二甲基甲酰胺(DMF)。以DMF为溶剂重结晶制备的RDX晶体,缺陷较多、有聚晶产生;用DMSO为溶剂制备的RDX晶体更为圆整,晶体缺陷相对较少,见图2。

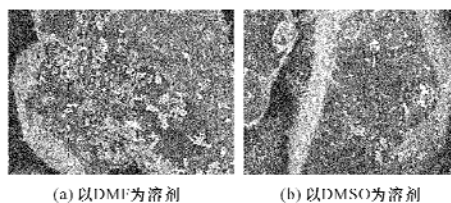


图2 不同溶剂重结晶RDX的SEM照片

Fig. 2 SEM photos of RDX recrystallized from different solvents

这种差异主要表现在RDX在不同溶剂中的析晶点和析晶速率,产生晶核的形状、大小、数量和质量以及结晶生长方式和速率的不同,不同溶剂产生不同的结晶体系,导致结晶质量也不同。用DMSO溶剂重结晶制备的RDX,其析晶点较高,析晶速率较慢且稳定,晶核数目易于控制,重结晶过程中不易混入杂质,从而减少了晶体内部缺陷的形成<sup>[11]</sup>。

### 2.1.3 非溶剂的影响

非溶剂的加入,能降低溶剂的溶解能力,使溶质达到一定的过饱和度而析出。实验采用的非溶剂有水、乙醇和甲醇。通过对比实验表明:(1)以水为非溶剂所得RDX晶体粒度约 $20\sim 30\mu\text{m}$ ,如图1所示;选用乙醇或甲醇,所得晶体粒度较大,可达 $100\mu\text{m}$ 以上,如图3所示。(2)用甲醇和乙醇作非溶剂比以水作非溶剂得到的晶体形状好。由图3可见,甲醇较乙醇制得的RDX晶体大小更均匀,聚晶较少,表面圆整,缺陷相对少。

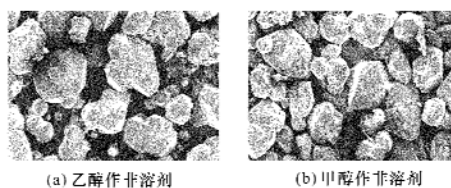


图3 不同非溶剂作用下RDX的SEM照片

Fig. 3 SEM photos of RDX in different nonsolvents

由于甲醇和乙醇的黏性比水小,扩散系数则较大,由晶体成长速率公式(公式(1)和(公式(2))可知,晶体成长速率大,得到较大的RDX晶体;反之,水作非溶剂,得到的晶体粒度小。由图3可见,甲醇比乙醇的效果好,颗粒较分散,表面较规整,无聚晶。

### 2.1.4 搅拌强度的影响

选用 $70^\circ\text{C}$ ,以DMSO为溶剂,甲醇为非溶剂,改变搅拌速度 $400\sim 1000\text{r}/\text{min}$ ,结果表明,搅拌速度大,粒度较均匀,如图4所示。

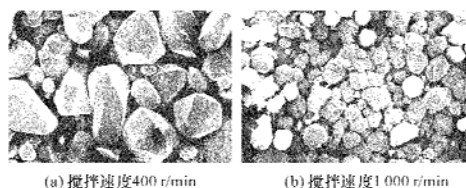


图4 不同搅拌强度下RDX的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of RDX under different stirring strength

增强搅拌,使介稳区变窄,溶质分子间的碰撞增加,晶粒个数增加,粒度向小粒径方向移动。搅拌强度为 $1000\text{r}/\text{min}$ ,晶体的粒度分布均匀约 $150\mu\text{m}$ ,趋于球形;搅拌速度为 $400\text{r}/\text{min}$ 时,粒度跨度较大,且表面棱角分明。

### 2.1.5 表面活性剂的影响

在重结晶过程中,加入表面活性剂可以大大降低溶液的表面张力,控制其成核速率,影响其晶核外形。不加表面活性剂,得到的RDX晶体形状各异,表面也

不够圆滑。本研究中,加入聚乙二醇的晶体表面较规整,但内部缺陷较多,有杂质包覆;加入糊精后,晶体表面规整,各面生长均匀,呈类球状,如图5所示。

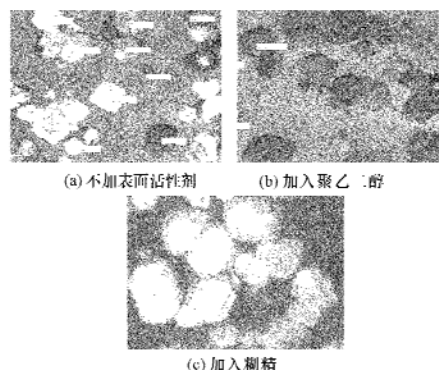


图5 不同表面活性剂重结晶RDX的光学显微图片

Fig. 5 The optical microscope photos of recrystallized RDX in different surface-active agents

由于表面活性剂表面张力的特性,选择合适的表面活性剂可以控制各晶面的生长速度,使各向趋于一致。不加表面活性剂,晶体粒度分布不均,且形状各异;由于聚乙二醇呈油状,不易在溶液中均匀分散,易造成包覆,在晶体内部形成缺陷;而粉末状的糊精就能改善这一状况,且得到的RDX晶体趋于球形。

### 2.1.6 加料方式的影响

考虑溶剂和非溶剂能充分均匀地混合,实验通过采取双管加料的方式,即从三口瓶两端口中同时加入溶剂DMSO和甲醇非溶剂,结果发现,聚晶现象严重,缺陷较多。而标准的加料方式(正加法),即将非溶剂加入溶剂中,则没有明显的聚晶现象,且表面光滑,缺陷较少,如图6所示。

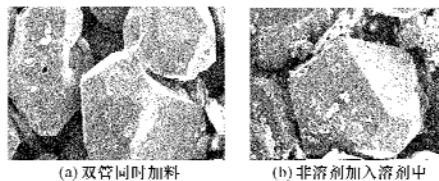


图6 不同加料方式重结晶RDX的SEM照片

Fig. 6 SEM photos of RDX recrystallized by different feeding ways

分析认为,可能是由于双管加料,溶剂与非溶剂分别从两个瓶口进入,三口瓶内没有底液,搅拌釜不能发挥作用,不能均匀混合,而产生大量的聚晶及缺陷。采用正加法,晶体在较低过饱和度下生长,晶体生长速率大于晶核生成速率,晶面发展充分,则晶

体完整性较好。反之在非溶剂的环境下,过饱和度较大,结晶速率较快,易形成颗粒大小不均、晶形不规则的大量小晶体及松散的聚晶体。由此可见,在不同的介质环境中晶体的生长差别很大。

## 2.2 撞击感度的测试结果

在最佳工艺条件下制备了不同粒度的RDX晶体,通过爆炸概率法测其撞击感度值( $P$ ),结果如表2所示。可以看出,重结晶后的RDX撞击感度比原料明显降低,且粒度为100~120 $\mu\text{m}$  RDX的感度最低,其SEM照片如图7。

表2 RDX撞击感度的测试结果

Table 2 Impact sensitivity test results of RDX

样品	粒度/ $\mu\text{m}$	$P/\%$
1	100~120	44
2	200~210	76
3	50~70	64
4	140~150	48
原料	20~30	78



图7 RDX(表2中1号)样品的SEM图

Fig. 7 SEM photos of D-RDX recrystallized in Table 2

由图7可以看到,晶体表面圆滑,无明显棱角,缺陷较少,且分散均匀,这些都是降低炸药感度的原因。

## 3 结论

(1) 重结晶工艺条件对RDX的晶体形貌有很大影响。温度70 $^{\circ}\text{C}$ 能有效控制包裹缺陷的产生;溶剂DMSO较DMF更适宜晶体全面生长,缺陷较少;搅拌速度主要影响晶体颗粒大小,1000 $\text{r}/\text{min}$ 下使晶体趋于无棱角;甲醇为非溶剂晶体粒度均匀;加入糊精后RDX的内部质量较好。

(2) 通过改变RDX的起始浓度对粒度进行简单控制,撞击感度与粒度有一定的关系,粒度100~

150 $\mu\text{m}$ 时,RDX的感度明显较低。

(3) 重结晶制备的粒度为100~120 $\mu\text{m}$ 的RDX,其撞击感度为44%,比原料降低了34%。

## 参考文献:

- [1] 封雪松,赵省向,李小平. 重结晶降低RDX感度研究[J]. 火炸药学报,2007,30(3):45-47.  
FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang, LI Xiao-ping. Study on lowering sensitivity of RDX by recrystallization[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007,30(3):45-47.
- [2] Watt D, Peugeotot F. Reduced sensitivity RDX[C]// 35th Inter Annu Conf of ICT. Karlsruhe:ICT,2004.
- [3] Bui-Dang R, Brady V. Evaluation of reduced sensitivity RDX in PBXN-109 in GP bomb[C]// 35th Inter Annu Conf of ICT. Karlsruhe:ICT,2004.
- [4] Suzuki Y, Matsuzaki S, Yano E. Reduced Sensitivity RDX (RS-RDX): Effect of crystal quality on the shock sensitivity of a cast cured PBX formulation based on RS-RDX[C]// NDIA IMEM Technology Symposium. Miami:[s. n.] 2007.
- [5] Borne L, Beaucamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation[C]// The 11th Int Detonation Symp. Snowmass; Office of Naval Research, 1998.
- [6] 蒋荣光,刘自飏. 起爆药[M]. 北京:兵器工业出版社,2005.
- [7] 张克从. 晶体生长科学与技术[J]. 北京:科学出版社,1997:57-247.
- [8] 张永旭,吕春绪,刘大斌. 重结晶法制备纳米RDX[J]. 火炸药学报,2005,28(1):49-51.  
ZHANG Yong-xu, Lü Chun-xu, LIU Da-bin. Preparation of RDX microcrystals with nanometer size by recrystallization[J]. 2005,28(1):49-51.
- [9] 余咸早,贾一平.  $\gamma$ -丁内酯为溶剂重结晶HMX的粒度分级工艺[J]. 火炸药学报,2006,29(2):19-22.  
YU Xian-zhao, JIA Yi-ping. A granulation classifying process of HMX recrystallized by  $\gamma$ -butyrolactone [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006,29(2):19-22.
- [10] Ulrich T. Energetic Materials[M]. Weinheim:WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005:77-78.