

文章编号: 1003-1480 (2021) 06-0046-04

Estane/Al复合钝感包覆CL-20的研究

徐 洋, 黎 勤, 王团盟

(中国船舶重工集团公司第705研究所, 陕西 西安, 710077)

摘 要: 为了提高六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 炸药的安全性能, 采用水悬浮法制备了 CL-20/Estane 和 CL-20/Estane/Al 复合炸药, 并用扫描电镜(SEM)、X-射线衍射仪 (XRD) 和差示扫描量热法 (DSC) 对产物进行了表征及性能测试, 按 GJB 772-1997 方法测试了其撞击感度。结果表明: 水悬浮包覆法可以制备 CL-20/Estane/Al 复合造型粉, CL-20 的晶型仍为 ϵ 型, 说明水悬浮包覆工艺不会改变 CL-20 主体炸药的晶型; 与原料 CL-20 相比, 含 1% 铝粉的 CL-20/Estane/Al 包覆样品的特性落高提高了 26.4cm, 热爆炸临界温度提高了 8.15°C, 且 Al 可以有效提高炸药的放热量。

关键词: CL-20; 铝粉; 水悬浮法; 撞击感度; 热分解性能

中图分类号: TQ564 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.06.011

Research on Insensitivity of CL-20 Coated with Estane/Al

XU Yang, LI Qin, WANG Tuan-meng

(The 705 Research Insititute, China Shipbuilding Industry Corporation, Xi'an, 710077)

Abstract: To improve the safety of CL-20, the adhesives of Estane and Al were used to coat CL-20 *via* solvent-slurry method. Scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD) and differential scanning calorimetry(DSC) were employed to characterize the morphology, crystal form and thermal decomposition properties of the samples, respectively. Their impact sensitivity were tested by GJB 772-1997. The research results show that Estane/Al modified CL-20 composite is prepared successfully by solvent-slurry method, the crystal type of CL-20 is still ϵ type, which indicate the solvent-slurry method doesn't change the crystal form of CL-20. Compared to raw CL-20, the character drop height of CL-20/Estane/Al with 1% content of Al powder is increased by 26.4cm, and the critical temperature of thermal explosion is improved by 8.15°C, which show that Al can effectively increase the heat release of explosives.

Key words: CL-20; Al; Solvent-slurry method; Impact sensitivity; Thermal decomposition property

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 是一种高能密度材料, 其爆速比 HMX 的爆速 (9 100m/s) 高 5%^[1], ϵ -CL-20 的爆热比 HMX 高 9.57%, 达到 6 090 J·g⁻¹, 它的能量特性使其在各武器装备中的应用受到广泛的关注^[2-3], 可以应用于导弹战斗部、水中兵器战斗部及原子弹起爆药等对含能组分能量密度要求高的领域^[4-6]。但是 CL-20 本身的机械感度很高, 必须对其进行降感, 而包覆降感是目前最有效的降感方法之

一。Yang.Z.J^[7]等采用 TATB 包覆 CL-20 得到 CL-20/TATB 复合材料, 其热安定性和安全性较 CL-20 有明显提高。Tappan.B.C^[8]以硝化纤维素为包覆材料, 通过溶胶凝胶法包覆 CL-20 颗粒, 有效改善了 CL-20 的热分解特性。寥肃然^[9]通过水悬浮法用水性聚氨酯包覆 CL-20, 主体炸药的撞击感度有所降低。

虽然包覆降感可以有效降低 CL-20 的机械感度, 但常用包覆物多为钝感材料, 会导致 CL-20 的能量水

收稿日期: 2021-06-13

作者简介: 徐洋 (1988-), 男, 工程师, 从事水中兵器战斗部技术研究。

平有所降低。炸药金属化是提高炸药威力的一条有效途径,铝粉是金属化炸药中使用最广泛的可燃剂,在水中兵器用炸药、高能固体火箭推进剂中通常加入大量的金属铝粉,以提高炸药的爆炸威力以及推进剂燃烧时的能量^[10-11]。Gogulya.M.F^[12]研究了 HMX/ TNT 为主体的含铝炸药,发现当 Al 粉粒径为 150 μm 且含量为 5% 时,炸药爆速最大;当 Al 粉粒径为 0.5 μm 且含量为 5% 时,炸药爆压最大。Elsharkawy.K^[13]开展了不同铝含量对 HMX 基 PBX 炸药性能的影响研究,发现随着铝含量的增大,炸药的爆压和爆容降低,但爆热和爆炸温度显著提高,爆炸强度在铝含量为 15% 时达到最大,炸药的总能量在铝含量为 25% 时达到最大。本文采用水悬浮法,以 Estane 为粘结剂,铝粉为增塑剂,制成 CL-20/Estane/Al 复合炸药,在降低 CL-20 机械感度的同时能够提高其爆炸做功能力。

1 实验

1.1 试剂与仪器

HitachiS-4700 型扫描电子显微镜,日本日立公司;DSC-131 型差示扫描量热仪,法国 Setaram 公司;D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪;日本理学公司 WL-1 型撞击感度落锤仪和 MGY-1 型摆式摩擦感度仪。

CL-20 原料,辽宁庆阳化学工业公司;铝粉,正庚烷,天津市光复精细化工研究所;Estane5703,西陇化工股份有限公司;二氯乙烷,乙酸乙酯,天津市北辰方正试剂厂;蒸馏水,自制。

1.2 实验过程

分别将质量分数为 0.5%、1.0% 的铝粉加入到 CL-20 水悬浮溶液中,然后将黏结剂溶液匀速滴入,并在水浴中匀速搅拌,抽真空并蒸发溶剂,经过滤、洗涤、干燥等程序得到 CL-20/Estane/Al 包覆样品。再按照质量比 96:4 以同样的方法得到 CL-20/Estane 包覆样品。3 种包覆样品的配方见表 1。

表 1 3 种包覆样品的配方

样品号	w/%		
	CL-20	Estane	Al
1	96	4.0	0
2	96	3.5	0.5
3	96	3.0	1.0

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

对原料 CL-20、CL-20/Estane、CL-20/Estane/Al 进行扫描电镜分析,结果如图 1 所示。

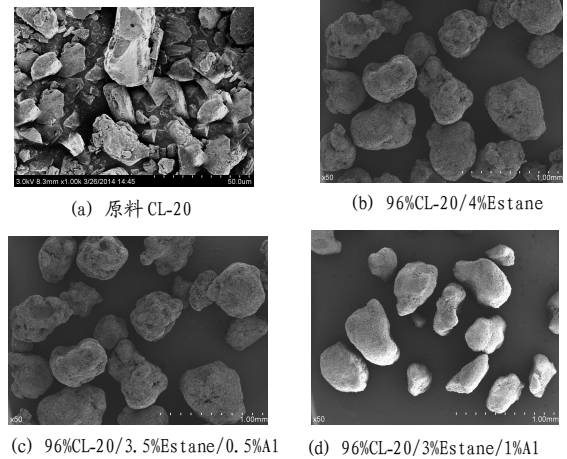


图 1 CL-20 原料和包覆样品的 SEM 照片

Fig.1 SEM photograph of raw CL-20 and coated samples

由图 1 (a) 可看出,原料 CL-20 表面比较粗糙。从图 1 (b)~(c) 中可以清楚地看到,样品的表面被一层絮状物包裹着,尖锐的棱角大部分已经被覆盖,粒度分布较窄,晶型趋于规整,这说明黏结剂已经很好地包覆在样品的表面。

2.2 撞击感度测试

按 GJB 772A-1997 方法 601.1、601.3^[14] 测试原料 CL-20 和包覆试样的撞击特性落高。测试条件:(2.500 \pm 0.002) kg 落锤,药量 (35 \pm 1) mg,试验温度 10~35 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 \leq 80%;出现发声、发光、分解、冒烟现象都视为发生爆炸。测试结果如表 2 所示。

表 2 原料 CL-20 及包覆样品的撞击感度

Tab.2 Impact sensitivity of raw CL-20 and coated samples

样品	特性落高 H_{50}/cm	标准差
原料 CL-20	17.1	0.132
样品 1	34.8	0.023
样品 2	40.2	0.036
样品 3	43.5	0.028

由表 2 可以看出,原料 CL-20 的特性落高 H_{50} 为 17.1cm。通过 Estane 包覆后特性落高从 17.1cm 升高到 34.8 cm,说明经过表面包覆后,Estane 在 CL-20 表面形成了一层致密的保护层,在外界刺激下可以减

少炸药颗粒之间的摩擦,进而降低热点形成的概率。当 CL-20/Estane 复合粒子加入一定量的铝粉后,撞击感度进一步降低,且随着铝粉含量的增加 CL-20/Estane 的撞击感度越低。分析其原因主要是铝粉的加入增加了 Estane 的润滑效果,起到缓冲作用,防止了炸药内部出现应力集中现象,使 CL-20/Estane 的机械感度降低。

2.3 X 射线衍射分析

分别对原料 CL-20、CL-20/Estane、CL-20/Estane/Al 进行 XRD 测试,结果见图 2。从图 2 中可以看出,CL-20 原料 XRD 图谱和 PDFCard 00-050-2045 的图谱一致,说明原料 CL-20 的晶型为 ϵ 型。

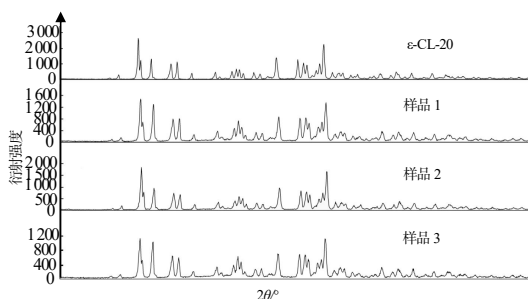


图2 原料 CL-20 和包覆样品的 X 射线衍射图
Fig.2 X-ray diffraction pattern of raw CL-20 and coated samples

包覆后 CL-20/Estane(样品 1)和 CL-20/Estane/Al(样品 2、样品 3)的衍射峰较原料 CL-20 的衍射峰部分变宽,其强度略有降低,这是由于 Estane 和 Al 都是非晶体,作为包覆材料会削弱 CL-20 的衍射强度。但包覆样品的衍射峰位置与原料 CL-20 的位置基本相同,这是由于包覆过程只是靠范德华力和氢键作用,将炸药颗粒与包覆材料粘结在一起,但该过程不会影响 CL-20 的晶型。

2.4 热分解性能

采用 DSC 对原料 CL-20 和 3 种包覆样品的热分解性能进行测试。不同升温速率下的 DSC 曲线见图 3。

由图 3(a)可以看出,原料 CL-20 的热分解峰温 T_p 随升温速率 β 的增加而升高,随着温度升高,分别在 208.16°C、218.58°C、232.09°C 时分解速度开始加快,在 248.51°C、252.46°C、261.36°C 时,速度达到最大值,随后分解速度迅速下降,直到反应结束。这是由于炸药反应过程中,并不是马上形成最终的分解产物。当温度较低时,活化分子数目少,炸药分子

处于相对稳定的状态,但随着温度的升高,活化分子数目逐渐增多,分解速度也随之增加,直到分解停止。经包覆后,包覆样品的热分解趋势与原料 CL-20 一致。升温速率为 5°C·min⁻¹, 10°C·min⁻¹, 20°C·min⁻¹ 时,样品 3 的分解放热量 (ΔH_d) 分别为 890.61J·g⁻¹, 1309.48J·g⁻¹, 1972.07J·g⁻¹, 样品 1 的分解放热量 (ΔH_d) 分别为 330.03J·g⁻¹, 686.07J·g⁻¹, 1194.64J·g⁻¹, 说明在配方中加入 Al 可以有效地提高炸药的放热量。分析其原因,炸药爆轰反应爆轰产物中的氧气、一氧化碳、二氧化碳、氮氧化物能与铝粉发生二次反应,放出能量维持爆轰波传播,使爆炸作用的持续时间延长,爆炸作用范围扩大,从而提高炸药的爆热和做功能力。

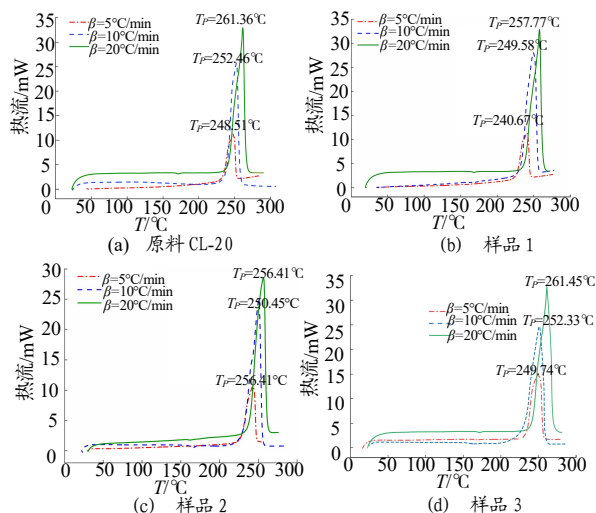


图3 CL-20 原料及包覆样品的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of raw CL-20 and coated samples

根据 DSC 数据,用公式 (1) ~ (3) [14-15] 分别计算炸药的热分解动力学参数。

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{pi}} \quad (1)$$

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 \quad (2)$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_aT_{p0}}}{2R} \quad (3)$$

式 (1) ~ (3) 中: β_i 为升温速率, °C·min⁻¹; T_{pi} 为在升温速率 β_i 下炸药的分解峰温, K; A 为指前因子, min⁻¹; R 为气体常数, 8.314J·mol⁻¹·K⁻¹; E_a 为表观活化能, kJ·mol⁻¹; T_{p0} 为升温速率趋近于 0 时的分解峰温, K; b , c 为常数; T_b 为热爆炸临界温度, K。计算结果见表 3。从表 3 可以看出,与原料 CL-20 相

比, 3种复合粒子的活化能分别高出了 $17.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $25.12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $26.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。3种复合材料的爆炸临界温度 T_b 和升温速率趋近于 0 时的分解峰温 T_{p0} 较原料 CL-20 有所升高, 说明粘结剂和铝粉提高了复合体系的热安定性, 随着铝粉含量的增加热安定性越好。

表 3 CL-20 原料和包覆样品的热分解动力学参数

Tab.3 The thermal decomposition kinetic parameters of raw CL-20 and coated samples

样品	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\text{Log}A/\text{s}^{-1}$	$T_{p0}/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$
原料 CL-20	147.89	14.62	223.21	237.89
样品 1	165.11	14.58	228.05	241.38
样品 2	173.01	17.13	232.89	245.83
样品 3	173.94	17.26	233.16	246.04

3 结论

(1) 采用水悬浮工艺将铝粉和 Estane 能很好地融合在一起, 并且成功包覆在 CL-20 晶体的表面, 包覆颗粒近似球形, 且 CL-20 的晶型仍为 ϵ 型。

(2) 与加入铝粉前相比, 1% 的铝粉使 CL-20/Estane 包覆样品的撞击感度有所降低, 特性落高从 34.8cm 升高到 43.5cm。

(3) 加入 1% 的铝粉以后, CL-20/Estane 复合粒子的热爆炸临界温度 T_b 提高了 4.66°C , 适量铝粉使 CL-20/Estane 包覆样品的热安定性有所改善, 并且有效提高了炸药的放热量。

参考文献:

- [1] 廖肃然, 罗运军, 杨寅, 等. 用支化水性聚氨酯包覆 HNIW 的研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 22-24.
- [2] Yang Z, Ding L, Wu P, et al. Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules *via* in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2015(268): 60-66.
- [3] Nair U R, Sivabalan R, Gore GM, et al. Hexanitro-hexaazaisowurtzitane(CL-20) and CL-20-based formulations (review) [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2005, 41(2): 121-132.
- [4] Gołofit T., Zyśk K. Thermal decomposition properties and compatibility of CL-20 with binders HTPB, PBAN, GAP and polyNIMMO[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 4(3): 1 931-1 939.
- [5] 姜夏冰, 焦清介, 任慧. 高聚物黏结 ϵ -HNIW 混合炸药的制备及其感度[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 21-24.
- [6] 欧育湘, 孟征, 刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 应用研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(12): 1 690-1 694.
- [7] Yang Z, Li J, Huang B, et al. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(1): 51-58.
- [8] Tappan B C, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 86. cryogel synthesis of nanocrystalline CL-20 coated with cured nitrocellulose[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(5): 223-230.
- [9] 廖肃然, 罗运军, 孙杰, 等. 水性聚氨酯的合成及其对 CL-20 的包覆[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 336-339.
- [10] 寇永锋, 陈朗, 马欣, 等. 黑索今基含铝炸药烤燃实验和数值模拟[J]. 兵工学报, 2019, 40(5): 978-989.
- [11] 林谋金, 马宏昊, 沈兆武, 等. RDX 基铝薄膜炸药与铝粉炸药水下爆炸性能比较[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 752-758.
- [12] Gogulya M. F., Makhov M. N., Brazhnikov M. A. et al. Explosive characteristics of aluminized HMX-based nanocomposites[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2008, 44(2): 76-90.
- [13] Elsharkawy Karim, Mostafa Hosam, Radwan Mostafa. Preparation and characterization of advanced plastic bonded explosives (PBXs) for low sensitive fragmentation warheads[J]. International Annual Conference of ICT, 2012, 44(2): 1-10.
- [14] Nicolich S M. Performance and hazard characterization of CL-20 formulations[C]//Proceedings of 29th International Annual Conference of ICT, 1998.
- [15] Sovizi M R, Hajimirsadeghi S S, Naderizadeh B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose[J]. Hazard Mafer, 2009, 168(2-3): 1 134-1 139.