

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.05.001

# CL-20 晶体粒度和形貌对其机械感度及火焰感度的影响<sup>\*</sup>

王彩玲 赵省向 戴致鑫 姚李娜 陶俊

西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 采用筛分、手工研磨和高速剪切方法对 CL-20 进行预处理,制备出了不同形貌和粒度的 CL-20 粉末。利用激光粒度仪和扫描电子显微镜(SEM)对样品进行了表征,并测试了撞击感度、摩擦感度及火焰感度。结果表明,筛分法制备的 CL-20 样品随着样品粒度的减小,机械感度明显降低,火焰感度有降低趋势;由以上 3 种方法制备的粒度相似而形貌不同的 CL-20 样品中,筛分法制备的 CL-20 样品机械感度和火焰感度最高,其他两种方法制备的 CL-20 样品,撞击和摩擦感度均大幅降低。

[关键词] 六硝基六氮杂异伍兹烷;粒度;形貌;机械感度;火焰感度;高速剪切;筛分

[分类号] TQ564.3

## 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20/HNIW)是迄今为止密度和能量水平最高的单质炸药,其能量输出比 HMX 高约 14% 以上,具有很大的潜在应用价值。但是,CL-20 的摩擦感度、撞击感度和火焰感度等性能均高于 HMX,所以它的安全性能不甚理想<sup>[1-2]</sup>。研究表明,单质炸药的安全性和形貌、粒度分布密切相关<sup>[3]</sup>。

目前 CL-20 炸药粒度、形貌和感度之间的关系研究主要集中在机械感度和冲击波感度方面,粒度分布在亚微米和几十微米级范围内<sup>[4-9]</sup>,研究范围较窄,而现有条件生产的 CL-20 炸药粒度多分布在 50~800  $\mu\text{m}$  之间,其粒度和感度之间的关系研究未见报导。本文采用 3 种方法制备了粒度分布在 50~800  $\mu\text{m}$  之间的 CL-20,试验研究了粒度和形貌与机械感度和火焰感度之间的关系,为 CL-20 的生产工艺参数的优化、钝化降感处理以及安全设计提供了理论依据。

## 1 试验

### 1.1 试剂与仪器

试剂:原料 CL-20 ( $d_{50} = 78.9 \mu\text{m}$ ),国营 375 厂。仪器:MasterSizer 激光粒度分析仪,英国马尔文公司;QUANTA 600 场发射扫描电镜(SEM),美国 FEI 公司;经过标定的 H3.5-10W 落锤式撞击感度仪;WM-1 型摆式摩擦感度仪;HGY-1 型火焰感

度仪,自制;新型胶体磨,JSM-50,山东龙兴化工机械集团有限公司。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 筛分法制备

称取约 50 g CL-20,放入装有 1000 mL 去离子水的烧杯中,超声分散 10 min,形成均匀的乳白色悬浊液。保持超声和搅拌,用微型电泵抽出悬浊液,通过两个上下叠放的孔径不同的泰勒标准筛,收集两个筛子之间的 CL-20 作为一种粒度的样品,将过筛后的剩余悬浊液倒回原烧杯中继续超声、搅拌、过筛,筛子按照孔径由大到小的顺序依次更换,最终得到  $d_{50}$  分别为 760、360、100、54  $\mu\text{m}$  的 CL-20 样品。

#### 1.2.2 手工研磨法制备

以去离子水为介质,采用手工法对原料 CL-20 进行研磨、粉碎。称取 20 g CL-20 原料放入 100 mL 去离子水中,超声分散 10 min,倒入研钵中手工湿法粉碎。通过对粉碎时间的控制,得到  $d_{50}$  为 60  $\mu\text{m}$  的 CL-20 样品。

#### 1.2.3 高速剪切法制备

以去离子水为介质,采用新型胶体磨对原料 CL-20 进行剪切、粉碎。称取 100 g CL-20 原料放入 1000 mL 去离子水中,超声分散 10 min,倒入盛放待处理样品的槽中,启动电源进行湿法粉碎。通过对粉碎时间以及定子和转子间隙的控制,得到  $d_{50}$  为 46  $\mu\text{m}$  的 CL-20 样品。

\* 收稿日期:2014-01-01

基金项目:国防科研基础计划项目(00402010201)

作者简介:王彩玲(1971~),女,副研究员,主要从事混合炸药配方及工艺研究。E-mail:wcl2054@163.com

### 1.3 样品粒度的表征

利用激光粒度仪测试了 3 种方法制备的  $d_{50} \approx 50\text{ }\mu\text{m}$  的 CL-20 样品的粒度及其粒度分布, 粒度频率分布规律见图 1。

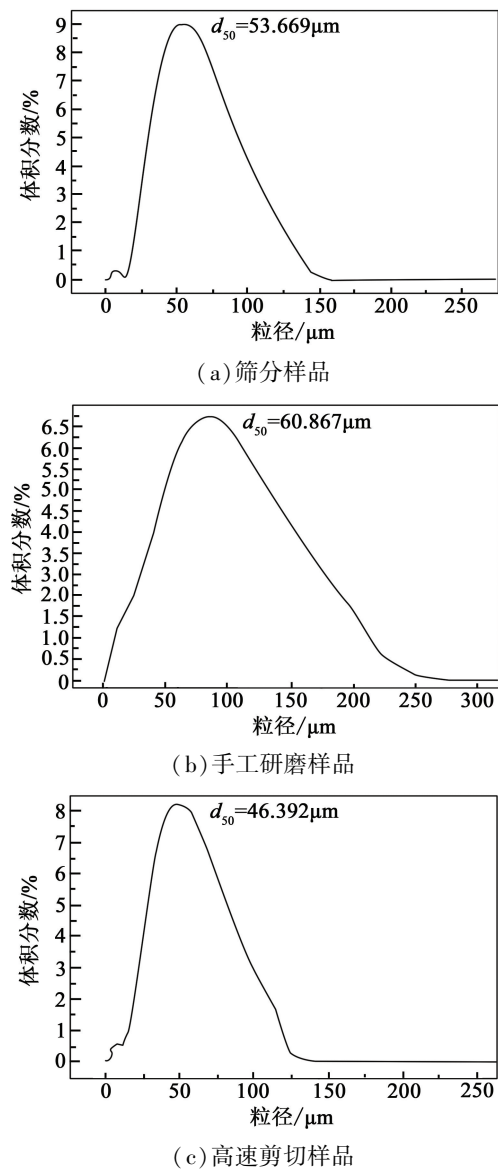


图 1 不同制备方法 CL-20 样品的粒度分布  
Fig. 1 Size distribution curves of CL-20 samples prepared by different methods

从图 1 可以看出, 3 种 CL-20 样品的粒度分布存在一定的差异。筛分法和高速剪切法制备的 CL-20 样品的粒度频率分布图上均呈现为主、次两个分布峰, 次峰很弱, 两者主峰分布宽度接近, 主峰具有一定的对称性。手工研磨法制备的 CL-20 样品具有较宽的粒度分布宽度, 且对称性较差。

## 2 样品性能测试

### 2.1 撞击敏感度测试

按照 GJB772A—1997 中特性落高法, 选取 5 kg

落锤, 每发称样  $(35 \pm 1)\text{ mg}$ , 每组试样 25 发, 每组样品共进行 4 次平行试验。

### 2.2 摩擦敏感度测试

按照 GJB772A—1997 中爆炸概率法, 表压:  $3.92\text{ MPa}$ ; 摆角:  $(90 \pm 1)^\circ$ ; 药量:  $(50 \pm 1)\text{ mg}$ 。一组 25 发, 共 50 发进行平行试验。

### 2.3 火焰敏感度测试

按照 GJB 772A—1997 炸药试验方法中 604.1 在自制的火焰敏感度仪上, 用升降法测定试样 50% 发火时的火焰喷射高度值。药量  $0.0200\text{ g}$ , 每组 30 发, 测 2 组。结果用 50% 发火高度来表示, 其值越大, 表明炸药的火焰敏感度越高。

## 3 结果与讨论

### 3.1 机械敏感度研究

#### 3.1.1 撞击敏感度

由筛分法制备的不同粒度 CL-20 样品撞击敏感度 ( $H_{50}$ ) 的变化趋势如图 2 所示。从图 2 可以看出, 筛分法制备的 CL-20 样品, 随平均粒度的增大,  $H_{50}$  值基本呈减小的趋势。尤其是  $d_{50}$  在  $100 \sim 360\text{ }\mu\text{m}$  区间时,  $H_{50}$  值减小幅度较大, 说明此区间内 CL-20 的粒度对撞击敏感度影响显著。对比表 1 中 3 种方法制备的 CL-20 样品中的撞击敏感度试验结果可以发现, 手工研磨法和高速剪切法制备的 CL-20 样品的  $H_{50}$

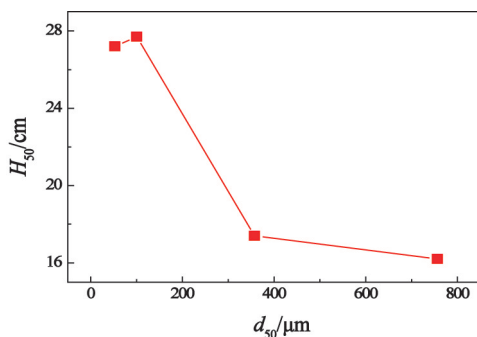


图 2 筛分法制备的 CL-20 样品的粒度与撞击感度的关系曲线

Fig. 2 Relation curve between impact sensitivity and the sizes of CL-20 samples prepared by sieving method

表 1 3 种不同方法制备的粒度接近的 CL-20 样品撞击敏感度试验

Tab. 1 Impact sensitivity test results of CL-20 samples with similar size distribution in three various preparation methods

类型	筛分法	手工研磨法	高速剪切法
$d_{50}/\mu\text{m}$	54	60	46
$H_{50}/\text{cm}$	27.3	36.3	45.7

明显高于筛分法制备的样品,这说明 CL-20 颗粒形貌对机械撞击作用十分敏感,颗粒表面球形化处理后的 CL-20 对撞击作用最钝感。

针对以上试验结果,采用扫描电镜分析不同粒度 CL-20 炸药的表面结构,探讨了粒度对撞击感度的影响。

筛分法制备的不同粒度样品形貌如图 3 所示。

从筛分法制得的不同粒度 CL-20 炸药的形貌可知,筛分法制得的 CL-20 晶粒表面存在不同程度的晶体缺陷,多数大晶粒结构由微晶镶嵌、堆垛而成,是较小晶粒的聚晶,因此,表面存在大量的“晶界”和“位错”,且晶体颗粒尺寸越大,无规则的多面体越多,晶体表面越粗糙,表现出明显的结构不完整性。CL-20 这种表面结构的不完整性导致晶体表面各处的能量差异较大,棱角等缺陷处的表面能高,易于形成活性中心,是 CL-20 炸药受撞击后起爆的点火点<sup>[10]</sup>。尤其是 CL-20 大晶粒,内部缺陷多,当受外界冲击作用时,大晶粒发生坍塌,沿着弱晶面产生裂纹,发生错动,增加了活性中心反应的敏感度,更易形成活性中心。因此,筛分法制备的炸药随着粒度的增加,炸药撞击感度增加。

3 种方法制备的粒度接近的 CL-20 样品形貌如图 4 所示,比较图 4 中(a)、(b)和(c)可以看出,采用研磨法制备的样品表面棱角较筛分法制备的样品棱角少很多,但表面不光滑。高速剪切制备的样品颗粒基本呈球形,表面较为圆滑。这是由于在剪切和研磨过程中,CL-20 大晶粒在弱晶面处发生断裂,形成小晶粒,即减小了表面能,又减少了晶体内部缺陷,使得晶粒结构更稳定,从而大大减少了活性中心。同时,在高速剪切作用下,晶粒的晶棱和晶角变得更为圆滑,又减小了经撞击飞溅时,晶粒与晶粒间因塑性流动、摩擦而产生的热量,撞击感度最低。因此,高速剪切是对 CL-20 颗粒物理修饰的一种良好方法。

### 3.1.2 摩擦感度

图 5 是筛分法制备的不同粒度 CL-20 样品摩擦感度的变化趋势。表 2 是 3 种不同方法制备的粒度大小接近的 CL-20 样品摩擦感度试验结果。

可以看出,筛分法制备的 CL-20 样品,随着粒度的增大,摩擦感度表现出增大的趋势。尤其是  $d_{50}$  在 100 ~ 360  $\mu\text{m}$  区间时,摩擦感度的增大十分明显。粒度大于 360  $\mu\text{m}$  以上的 CL-20 样品,其摩擦感度接

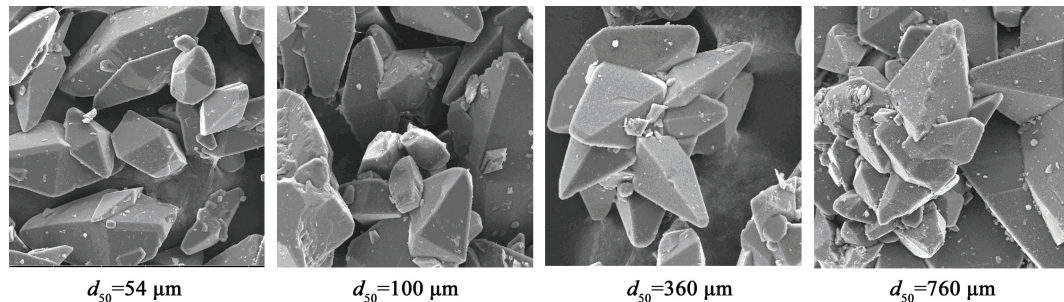


图 3 筛分法制备的不同粒度下的 CL-20 样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of CL-20 samples by sieving preparation method

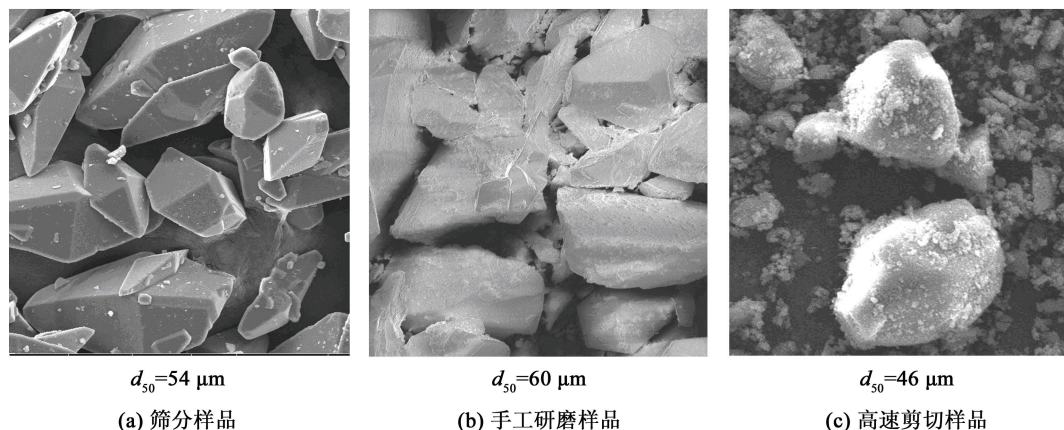


图 4 不同方法制备的 CL-20 样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of CL-20 samples by three different preparation methods



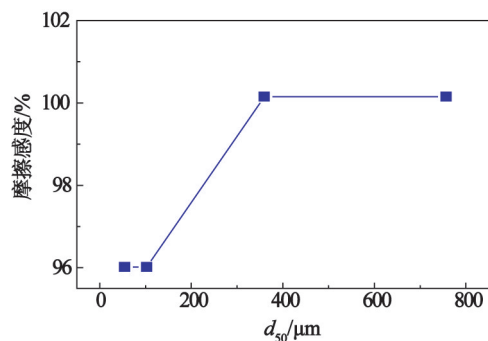


图 5 筛分法制备的 CL-20 样品的  
粒度与摩擦感度的关系曲线

Fig. 5 Relation curve between friction sensitivity and  
the sizes of CL-20 samples by sieving methods

表 2 3 种不同方法制备的粒度接近的 CL-20  
样品摩擦感度试验结果

Tab. 2 Friction sensitivity test results of CL-20  
samples with similar size distribution by three  
various preparation methods

类型	筛分法	手工研磨法	高速剪切法
$d_{50}/\mu\text{m}$	54	60	46
摩擦感度/%	96	88	84

近 100% 或达到 100%。通过对比表 2 中 3 种方法制备的  $d_{50}$  约为 50  $\mu\text{m}$  的 CL-20 样品可以发现,筛分法制备的样品摩擦感度最高,高速剪切法和手工研磨法制备的样品摩擦感度均较小。

炸药摩擦感度高的主要成因为晶体的晶棱和晶粒间界等突出点上发生局部摩擦及炸药塑性变形和黏滞流动。在摩擦感度试验前,CL-20 炸药试样预先被挤压,晶粒破损,尤其是大晶粒晶体不完整结构的破碎会在晶粒表面形成较多的毛刺(图 3)。在外力作用下,炸药晶粒发生严重的摩擦、塑性变形及黏滞流动,产生大量的热,形成热点而导致爆炸,从而表现出随着粒度的增大,摩擦感度增大。高速剪切法和手工研磨法制备的 CL-20 晶粒表面较为圆滑,晶粒密实程度高(图 4),晶体内部反应活性中心少。因此,摩擦过程生热少,不易形成热点,从而表现出较低的摩擦感度。

3.2 火焰感度

对由 3 种不同制备方法制备的粒度相似的 CL-20 样品及采用筛分法制备的 3 种不同粒度的 CL-20 样品进行了火焰感度试验,结果如表 3 所示。

从表 3 可知,由筛分法制备的 CL-20 炸药火焰感度开始随着粒度的增加而增加,当粒度增至 360  $\mu\text{m}$  时达到最大,随后,火焰感度稍有回落;比较 3 种不同方法制备的  $d_{50}$  约为 50  $\mu\text{m}$  的 CL-20 样品,筛分

表 3 不同样品火焰感度测试

Tab. 3 Flame sensitivity test results of  
different samples

样品编号	粒度分布 $d_{50}/\mu\text{m}$	50% 发火距离/ mm	标准偏差/ mm
筛分法-1	54	24.8	2.0
筛分法-2	100	28.8	2.0
筛分法-3	360	31.1	7.4
筛分法-4	760	30.2	2.0
手工研磨	60	22.6	2.2
高速剪切	46	20.1	1.8

法制备的样品火焰感度最高,手工研磨的样品火焰感度次之,高速剪切法制备的样品火焰感度最小。显然,炸药粒度和形貌对火焰感度有一定的影响。

火焰是热作用的一种形式,它的点火机理服从热爆炸点火理论。由热爆炸点火理论可知,炸药的热爆炸与炸药活化能、传热系数、散热系数和有效加热面积等因素有关<sup>[11]</sup>。而这些因素又受到炸药的粒度和颗粒形貌的影响。粒度减小,反应活化能减小<sup>[12]</sup>,比表面积增加,有效加热面积增大,易导向爆炸,表现为粒度越小,火焰感度越高,反之,火焰感度越低;颗粒表面光滑、规则,缺陷少,反应活化能高,表面积小,则不易爆炸,表现为颗粒形貌越完整,火焰感度越低,反之,火焰感度越高。一定条件下这两方面因素的竞争是决定炸药火焰感度大小的关键。由于筛分法制备的 CL-20 炸药颗粒随粒度的增大形貌缺陷增多,粒度和形貌这两方面因素竞争结果表现为随 CL-20 粒度的增大,火焰感度总趋势是增大。上述试验结果表明,如果晶体形貌存在缺陷,晶体颗粒尺寸对火焰感度的影响就会被掩盖,形貌缺陷越多,火焰感度越高;也就是说,样品形貌对火焰感度的影响程度要大于粒度的影响。样品粒度越大,样品形貌一致性越差,导致火焰感度测量误差随着粒度的增大而增大也印证了这一点。

4 结论

1)筛分法制备的 CL-20 样品颗粒形貌差异较大,呈不规则多面体状;手工研磨制备的 CL-20 炸药形貌较为规则,呈短棒状;高速剪切法制备的 CL-20 样品颗粒形貌基本一致,呈球状。采用 3 种方法制备的  $d_{50}$  粒度相近的 CL-20 样品,其形貌和粒度分布存在显著差异。

2)3 种不同方法制备的 CL-20 样品机械感度相差很大。筛分法制备的 CL-20 样品机械感度随着粒径的增大而增加,高速剪切法制得的 CL-20 机械感度最低,是物理钝化的一种重要方法。

3)粒度和形貌是影响 CL-20 火焰感度的主要因素,当样品形貌和粒度都存在较大差异时,颗粒形貌对火焰感度的影响起决定作用。

### 参 考 文 献

- [1] Sivabalan R, Gore G M, Nair U R, et al. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(2): 199-203.
- [2] Simpson R L, Urtiew P A, Omellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997, 22(5): 249-255.
- [3] 宋小兰, 李凤生, 张景林, 等. 粒度和形貌及粒度分布对 RDX 安全和热分解性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(2): 168-172.
- Song Xiaolan, Li Fengsheng, Zhang Jinglin, et al. Influence of particle size, morphology and size distribution on the safety and thermal decomposition properties of RDX[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(2): 168-172.
- [4] 王培勇, 王晶禹, 郑成阳, 等. 超细  $\varepsilon$ -HNIW 的制备工艺[J]. 火炸药学报, 2008, 31(1): 38-41.
- Wang Peiyong, Wang Jingyu, Zheng Chengyang, et al. Preparation process of ultra-fine  $\varepsilon$ -HNIW [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(1): 38-41.
- [5] 吕子剑, 胡庆贤. CL20 及其混合炸药机械感度研究[J]. 四川兵工学报, 2002, 23(1): 14-17.
- Lv Zijian, Hu Qingxian. Mechanism sensitivity of CL-20 and its mix detonator [J]. Journal of Sichuan Ordnance 2002, 23(1): 14-17.
- [6] 梁磊, 王晶禹, 董军, 等. 粒度对 HMX 热感度及火焰感度的影响研究[J]. 火工品, 2009(5): 39-42.
- Liang Lei, Wang Jingyu, Dong Jun, et al. Effect of the particle size on thermal sensitivity and flame sensitivity of HMX[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2009(5): 39-42.
- [7] 徐永江, 金韶华, 欧育湘, 等. 三种粒度  $\varepsilon$ -六硝基六氮杂异伍兹烷热分解及撞击感度研究 [J]. 火炸药学报, 2001(1): 47-48, 46.
- Xu Yongjiang, Jin Shaohua, Ou Yuxiang, et al. Study on decomposition and impact sensitivity of  $\varepsilon$ -hexanitrohexaazaisowurtzitane in three particle sizes [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2001(1): 47-48, 46.
- [8] 王培勇, 史春红, 贺清彦, 等. 超细 CL-20 的制备与测试[J]. 火工品, 2009(1): 19-21.
- Wang Peiyong, Shi Chunhong, He Qingyan, et al. Preparation and characterization of ultrafine CL-20 [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2009(1): 19-21.
- [9] 王保国, 陈亚芳, 张景林, 等. 亚微米级  $\varepsilon$  型 CL-20 的制备、表征与性能[J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(5): 550-554.
- Wang Baoguo, Chen Yafang, Zhang Jinglin, et al. Preparation, characterization and performances of submicron  $\varepsilon$ -CL-20 [J]. Explosion and Shock Waves, 2009, 29(5): 550-554.
- [10] 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(5): 472-474.
- Lv Chunling, Zhang Jinglin. Influence of particle size on the impact sensitivity of HMX [J]. Explosion and Shock Waves, 2003, 23(5): 472-474.
- [11] 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮. 炸药的性能及测试技术 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1986.
- [12] 薛永强. 高分散体系对化学平衡的影响[J]. 化学通报, 1991(8): 13-17.
- Xue Yongqiang. Influence of high dispersion system on chemical equilibrium [J]. Chemistry, 1991(8): 13-17.

## Effect of the Particle Size and Surface Appearance on Mechanical Sensitivity and Flame Sensitivity of CL-20

WANG Cailing, ZHAO Shengxiang, DAI Zhixin, YAO Lina, TAO Jun  
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] CL-20 powders with different particle sizes and surface appearances were prepared by sieving, grinding and high-speed shearing method respectively. Laser granularity measurement and scanning electron microscope (SEM) were employed to characterize the samples. Moreover, impact sensitivity, friction sensitivity and flame sensitivity of CL-20 samples were tested and analyzed. Results show that both the mechanical and flame sensitivity of CL-20 prepared by sieving method decrease with the decrease of the particle size. Compared with the counterparts prepared by the other two methods, which had similar particle size but different surface appearance, the impact sensitivity, friction sensitivity and flame sensitivity of CL-20 samples prepared by the sieving method are much higher.

[KEY WORDS] hexanitrohexaazaisowurtzitane; particle sizes; surface appearance; mechanical sensitivity; flame sensitivity; high-speed shearing; sieving