

文章编号:1006-9941(2019)11-0915-08

微纳米 CL-20 颗粒级配对低共熔 DNAN/TNT 基熔铸炸药性能的影响

宁可¹,张哲²,肖磊¹,郭双峰³,苟兵旺³,杨超煜¹,胡玉冰¹,郝嘎子¹,姜炜¹

(1. 南京理工大学化工学院 国家特种超细粉体工程技术研究中心,江苏 南京 210094; 2. 上海航天动力技术研究所,浙江 湖州 313000; 3. 西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

摘要: 为了获得高能高强熔铸炸药,以 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)和三硝基甲苯(TNT)为低共熔载体,六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)为高能组分,采用浇铸成型工艺,成功制备了 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药。研究了微纳米 CL-20 颗粒级配以及 *N*-甲基-4-硝基苯胺、三-(2-氯乙基)磷酸酯、邻苯二酚三种功能助剂对 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药性能的影响。对制备的 CL-20 基熔铸炸药分别进行了扫描电子显微镜(SEM)、粘度、密度及均一性、X射线衍射(XRD)、机械感度、力学性能以及爆速等分析测试。结果表明,当原料粗颗粒 CL-20 和 100 nm CL-20 的质量比为 70:30,添加 0.5% 三-(2-氯乙基)磷酸酯时,制备的熔铸炸药表面光滑,内部无明显缺陷,密度均一性好,与只含有粗颗粒 CL-20 的熔铸炸药相比,其撞击感度降低了 32.7%,摩擦感度降低了 57.1%,抗压强度从 7.93 MPa 提高到 33.74 MPa,抗拉强度从 3.48 MPa 提高到 4.94 MPa,爆速从 8188 m·s⁻¹ 提高到 8225 m·s⁻¹。

关键词: 熔铸炸药;三硝基甲苯(TNT);2,4-二硝基苯甲醚(DNAN);六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);低共熔;颗粒级配;性能

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019184

1 引言

传统的三硝基甲苯(TNT)基熔铸炸药(TNT/RDX、TNT/HMX)具有较高的能量水平、较低的机械感度和良好的安定性,综合性能较好,大量装填于各种榴弹、航弹、穿甲弹、地雷以及部分导弹战斗部^[1-5]。随着武器系统的不断发展,人们期望更高能量水平的第三代的含能材料六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)能够应用于 TNT 熔铸炸药^[6-7]。

然而,工业级 CL-20 应用于 TNT 熔铸炸药面临一些难题。如工业级 CL-20 形貌不规则、感度高,应用在 TNT 熔铸炸药中,会导致熔铸炸药加工性能差,并造成安全隐患^[8]。此外,TNT 载体炸药系受其粘度的限制,能够引入的 CL-20 的质量有限^[9]。因此,想通过提

高 CL-20 含量来实现熔铸炸药能量的提升变得较为困难。采用 CL-20 微纳米级配以及在 TNT 中引入其他能够降低粘度的载体炸药是实现 CL-20 在熔铸炸药中应用的有效途径。

硝胺炸药(奥克托今(RDX)、黑索今(HMX)、CL-20)微纳米化之后,其感度大幅降低,安全性得到改善^[10-16]。同时,将微纳米炸药通过级配方式应用在炸药体系中,能够有效地提升炸药的密度并改善力学性能。靳承苏等^[17]将微纳米 HMX 通过颗粒级配应用到 PBX 中,撞击感度降低了 38.3%,摩擦感度降低了 22.7%,抗压强度提高了 46%。一些研究表明,采用颗粒级配可以改善炸药力学性能,如 Zhao X 等^[18]将微米 Al 粉通过颗粒级配应用到 TNT 基熔铸炸药,其抗压性能高于只含有粗颗粒的 Al 粉的 TNT 基熔铸炸药的抗压性能。

在 TNT 中适当引入其他能够降低粘度的载体炸药是提高主体炸药含量的最佳途径。研究表明,2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)熔化后的粘度小于 TNT,同时具有低易损、低感度及良好的热安定性能,已应用于多种配方熔铸炸药中(如 PAX-21、IMX-104 等)^[19-21]。因此,在 TNT 中引入部分 DNAN 形成较低粘度的低共熔体系,能够在一定程度上提高主体炸药的含量,从而提升熔铸炸药的能量^[22-23]。

收稿日期:2019-06-25;修回日期:2019-08-03

网络出版日期:2019-09-18

基金项目:国家安全重大基础研究项目,基础产品创新火炸药专项,装备预研兵器工业联合基金

作者简介:宁可(1994-),男,硕士研究生,主要从事微纳米含能材料基础研究。e-mail:ningke774@163.com

通信联系人:郝嘎子(1989-),男,博士,主要从事微纳米含能材料的制备及其应用研究。e-mail:hgzjust1989@163.com

引用本文:宁可,张哲,肖磊,等.微纳米 CL-20 颗粒级配对低共熔 DNAN/TNT 基熔铸炸药性能的影响[J].含能材料,2019,27(11):915-922.

NING Ke, ZHANG Zhe, XIAO Lei, et al. Effects of Particle Gradation of Micro-nano CL-20 on the Properties of Eutectic DNAN/TNT-Based Castable Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(11):915-922.

为此,本工作针对微纳米 CL-20 颗粒级配对低共熔 DNAN/TNT 基熔铸炸药力学性能和爆炸性能的影响进行探讨,并研究了 3 种常见的功能助剂(*N*-甲基-4-硝基苯胺、三-(2-氯乙基)磷酸酯、邻苯二酚)对 DNAN/TNT 基熔铸炸药力学性能和爆炸性能的影响,为 CL-20 在熔铸炸药中的应用提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

粗颗粒 CL-20,工业级,50 μm ,辽宁庆阳特种化工有限公司;TNT,工业级,甘肃银光化学工业有限公司;DNAN,工业级,甘肃银光化学工业有限公司;*N*-甲基-4-硝基苯胺,分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;三-(2-氯乙基)磷酸酯,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;邻苯二酚,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇,分析纯,南京化学试剂股份有限公司;异丁醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,分析纯,自制。

Malvern MasterSizer Micro 微米激光粒度仪,英国马尔文公司;ZetaSizer 3000 HAS 纳米激光粒度仪,英国马尔文公司;HLG-5 型纳米粉碎机,南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心;S-4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司;Advance D8 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;CTM9100 型电子万能材料试验机,上海协强仪器制造有限公司;DV3T 旋转流变仪,美国 Brookfield 公司。

2.2 超细 CL-20 的制备

超细 CL-20 采用湿法机械粉碎法制备,具体制备过程如下:称量 1000g 粗颗粒 CL-20,加入乙醇、异丁醇、去离子水组成的分散液,配制成质量分数为 10% 的悬浮液。将悬浮液加入到 HLG-5 型纳米粉碎机腔体内,设定转速为 $80 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,研磨时间为 2 h,得到 CL-20(500 nm)浆料;设定转速为 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,研磨时间为 3 h,得到 CL-20(100 nm)浆料。将两种浆料放置于真空冷冻干燥机进行干燥,最终分别得到分散性良好 500 nm 和 100 nm 的超细 CL-20 粉末。

2.3 DNAN/TNT 基熔铸炸药配方选择和设计

文献^[24]报道,CL-20 的加入量达到 60% 时,熔铸炸药配方体系的粘度大幅增大。本研究拟在探究 DNAN/TNT/CL-20 熔铸炸药,因此,将 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药中 CL-20 的含量固定在 65%,载体炸药 DNAN 的含量为 24.5%,TNT 的含量为 10.5%,选定的基本配方为只含粗颗粒 CL-20 的配方 1#。

为了便于在基础配方 1# 上开展微纳米 CL-20 级配设计,对基础配方 1# 熔铸炸药进行粘度测试,测试结果如图 1 所示。如图 1 所示,基础配方 1# 只含有粗颗粒

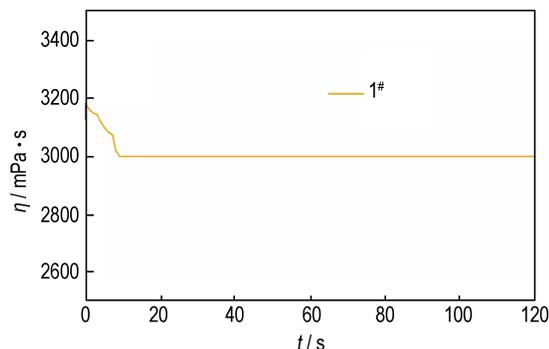


图 1 基础配方 1# 的粘度变化曲线

Fig. 1 Viscosity curve of basic formulation 1#

CL-20,其粘度很低,仅有 $3000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。在此粘度下成型的熔铸炸药因颗粒易沉降等造成成型质量差,上下密度不均,易产生孔洞、裂纹等缺陷。引入部分超细 CL-20 与粗颗粒 CL-20 级配是解决这一问题的有效方式。用 100 nm 的 CL-20 取代粗颗粒 CL-20,所得的新配方药浆粘度随纳米 CL-20 取代量的变化曲线如图 2 所示。由图 2 可知,随着 100 nm CL-20 的加入,新配方药浆粘度明显增大。当取代量为 30% 时,药浆粘度为 $13880 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,此时流动性较好,适合浇铸;取代量进一步提高至 35% 时,药浆粘度接近 $20000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,此时流动性极差,无法浇铸成型。因此,本熔铸炸药配方选择 100 nm CL-20 的取代量为 30%。

为了进一步对比,引入 500 nm CL-20 与粗颗粒 CL-20 进行颗粒级配,研究 CL-20 微纳米颗粒级配对低共熔 DNAN/TNT 基熔铸炸药性能的影响。同时为了考虑常见功能助剂对 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药性能的影响,在 100 nm CL-20 取代配方中粗颗粒 CL-20 的基础上加入 3 种常见的功能助剂(*N*-甲基-4-硝基苯

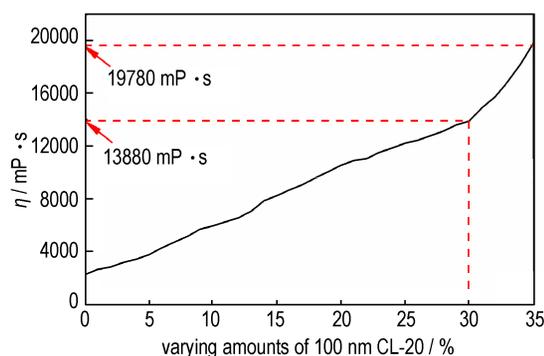


图 2 含不同取代量 100 nm CL-20 的新配方的药浆粘度曲线

Fig. 2 The viscosity curve of new formulations with various amounts of 100 nm CL-20

胺、三-(2-氯乙基)磷酸酯、邻苯二酚),研究功能助剂对 CL-20/DNAN/TNT 基熔铸炸药性能的影响。综合考虑,设计了 6 个 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药配方,如表 1 所示。

表 1 不同的 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药配方

Table 1 Formulations of CL-20/DNAN/TNT castable explosives %

No.	TNT	DNAN	CL-20			functional additives
			50 μm	500 nm	100 nm	
1 [#]	10.5	24.5	65	0	0	0
2 [#]	10.5	24.5	45.5	19.5	0	0
3 [#]	10.5	24.5	45.5	0	19.5	0
4 [#]	10.5	24.5	45.5	0	19.5	0.5 N-methyl-4-nitroaniline
5 [#]	10.5	24.5	45.5	0	19.5	0.5 tris-(2-chloroethyl) phosphate
6 [#]	10.5	24.5	45.5	0	19.5	0.5 pyrocatechol

2.4 DNAN/TNT 基熔铸炸药药柱的制备

称取好一定量的 TNT 与 DNAN,先将 TNT 加入到熔混釜内,将水浴锅的温度设置为 95 $^{\circ}\text{C}$;待 TNT 完全熔化后,再将 DNAN 加入到熔混釜内,待其完全融化。根据不同的配方,先加入功能助剂,待其全部熔融之后,开始搅拌,将搅拌速度调节为 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,再加入不同粒度的 CL-20。为了充分混合均匀,持续超声搅拌 0.5 h。搅拌结束后,抽真空 0.5 h,将 CL-20/DNAN/TNT 熔融混合物倒入模具中浇铸,等待 2 h 后,将成型的药柱从模具中取出,得到 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药药柱。

2.5 性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM)对 50 μm 、500 nm、100 nm 的 CL-20 的形貌和 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药药柱内部结构进行分析。

采用 Brookfield DV3T 旋转流变仪对 6 个配方熔铸炸药浆料的粘度进行测试。选用 3 号转子,转子转速设置为 20 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,测试时间为 2 min,每隔 1 s 记录一次粘度数值。

根据阿基米德排水法原理,来测试各个配方熔铸炸药药柱的实际密度,测试药柱的尺寸为 $\Phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 。每个药柱密度测试重复三次,并取平均值。

采用 X 射线衍射仪(XRD)对 CL-20/DNAN/TNT 熔融样、混合样和 DNAN、CL-20、TNT 进行晶型结构表征。测试条件为 40 kV 和 40 mA,扫描范围 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

按照 GJB772A-1997 方法 601.2“特性落高法”,

测试不同配方熔铸炸药的撞击感度。落锤质量 5 kg,试验药量 $(35\pm 1)\text{ mg}$,测试环境温度 $(20\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $(60\pm 5)\%$,每组 25 发,测试 3 组,取其平均值。

按照 GJB772A-1997 方法 602.1“爆炸概率法”,测试不同配方熔铸炸药的摩擦感度。压强 3.92 MPa,落锤摆角 90° ,试验药量 $(25\pm 1)\text{ mg}$,测试环境温度 $(20\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $(60\pm 5)\%$,每组 25 发,测试 3 组,取其平均值。

按照 GJB772A-1997 方法 416.1“压缩法”,测试不同配方熔铸炸药的抗压强度。测试药柱的尺寸为 $\Phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$,环境温度 $(20\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$,将药柱放置于环境中 24 h 后进行测试。CTM9100 型电子万能材料试验机的试验速度为 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,每个配方熔铸炸药测试 6 次,取其平均值。

按照 GJB772A-1997 方法 602.2“劈裂法”,测试不同配方熔铸炸药的抗拉强度。测试药柱的尺寸为 $\Phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$,环境温度 $(20\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$,将药柱放置于环境中 24h 后进行测试。CTM9100 型电子万能材料试验机的试验速度为 $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,每个配方熔铸炸药测试 6 次,取其平均值。

按照 GJB772A-1997 方法 702.1“电测法”,测试不同配方熔铸炸药的爆速。测试药柱的尺寸为 $\Phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$,传爆药柱为 90%TMD 聚黑-14 药柱,探针为 $\Phi 0.1\text{ mm}$ 漆包铜线。

3 结果与讨论

3.1 不同粒度 CL-20 的形貌与粒度表征

对不同粒度 CL-20 进行 SEM 表征与粒度分布表征,结果如图 3 所示。由图 3 可知,粗颗粒 CL-20 的形貌为不规则的多面体,颗粒大小分布不均, d_{50} 为 50 μm ,粒度分布很宽。经过湿法机械粉碎得到超细 CL-20 呈类球形形貌,其 d_{50} 分别为 517 nm 和 165 nm,并且两种超细 CL-20 的粒度分布较窄。

3.2 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药微观结构表征

采用扫描电子显微镜观测了 1[#]~6[#]熔铸炸药微观结构,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在只含有粗颗粒 CL-20 的配方 1[#]中,在粗颗粒 CL-20 的界面存在大量十分明显的裂纹和缩孔,各个组分之间的连接很不密实,CL-20 无规格的分布在体系中,炸药表面非常粗糙。加入 30% 500 nm CL-20 取代的配方 2[#]中,各组分之间依旧存在着极少量的裂纹,缩孔现象有所改善,CL-20 并没有均匀的分布在体系中。在加入 30% 100 nm CL-20 取代的配方 3[#]中,药柱表面平滑,裂纹

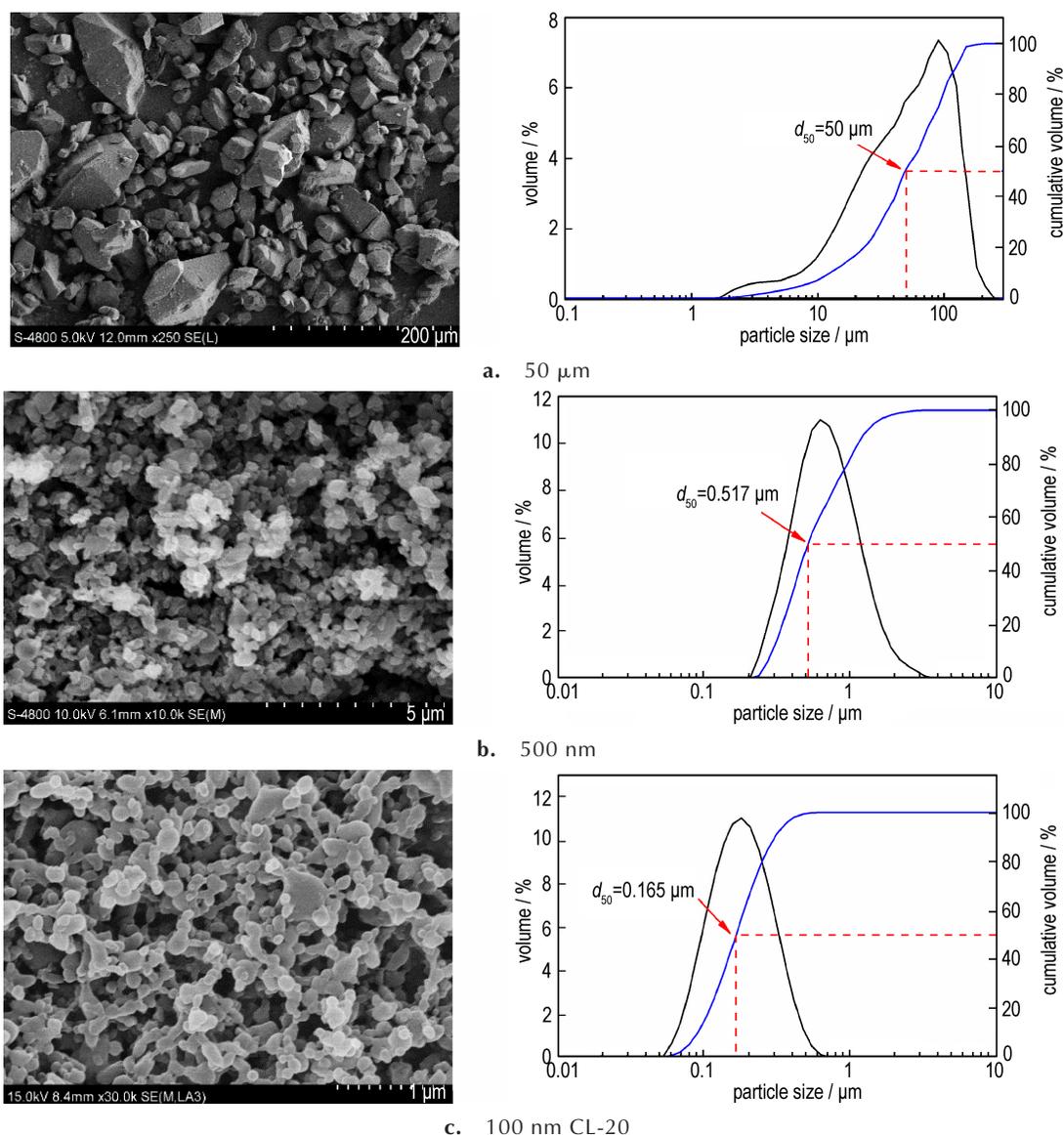


图3 不同粒度CL-20的扫描电镜图和粒径分布图

Fig. 3 SEM images and particle size distributions of CL-20 with different particle size

与缩孔的问题明显改善,组分之间连接更加紧密,CL-20较为均匀的分布在体系中,微观结构无明显缺陷。相比配方2#,配方3#的微观结构明细致密和均匀。在配方3#的基础上,分别加入0.5% N-甲基-4-硝基苯胺(配方4#)、0.5%三-(2-氯乙基)磷酸酯(配方5#)和0.5%邻苯二酚(配方6#),这三个配方的样品表面非常平滑,无可见的孔洞,裂纹等缺陷。相比配方1#,配方4#~6#因加入助剂,能够改善炸药系统各组分之间的浸润性,使纳米CL-20和微米CL-20界面结合更为紧密。因此,采用颗粒级配的方式加入纳米级CL-20,可以有效提升药柱截面光滑程度,减少药柱内部缺陷。

3.3 不同配方的CL-20/DNAN/TNT熔铸炸药粘度测试

对1#~6#配方熔铸炸药进行粘度测试,测试结果如图5所示。分析图5可知,配方1#的粘度很低,仅有3000 mPa·s。主要是因为CL-20全部都是粗颗粒,比表面积小,在DNAN/TNT混合液中,粗颗粒表面吸附的载体较少,使得药浆中游离的TNT与DNAN相对较多,因而熔融药浆粘度小,流动性很好,易于浇铸成型。药浆的低粘度虽然可以保证较好的流动性和成型性,但药浆中的粗颗粒CL-20的密度大于TNT与DNAN,在药浆浇铸,冷却成型过程中易沉降,导致浇铸的熔铸药柱上下密度不均一,性能不稳定。对比配方1#,采用颗粒级配的方式加入纳米级CL-20后,熔铸炸药的黏

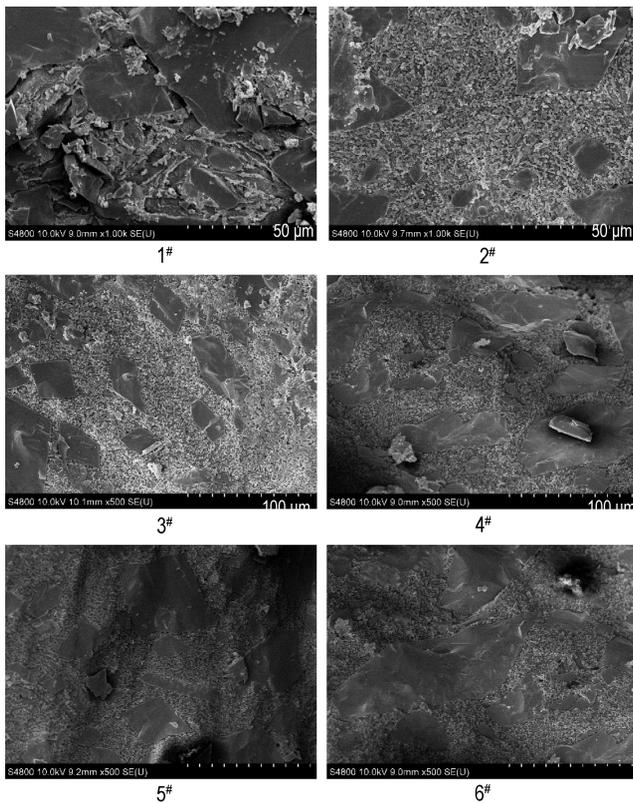


图4 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of CL-20/DNAN/TNT castable explosive

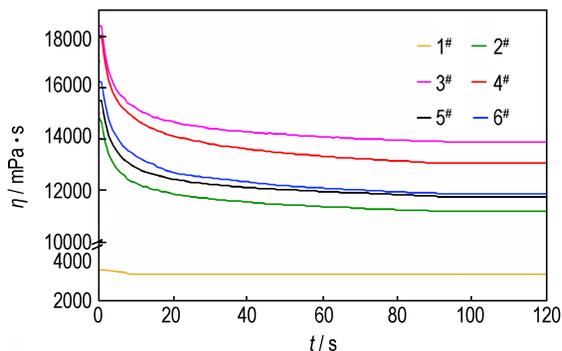


图5 1#~6#配方的粘度变化曲线

Fig. 5 Viscosity curve of formulation 1#~6#

度有所增高,未加功能助剂的配方中,配方3#的黏度最高。加入3种不同功能助剂 *N*-甲基-4-硝基苯胺、三-(2-氯乙基)磷酸酯、邻苯二酚后,炸药粘度明显降低,其中,配方5#中加入的三-(2-氯乙基)磷酸酯的降粘效果最好。这主要是因为三-(2-氯乙基)磷酸酯减弱了CL-20颗粒之间的范德华力作用,提高CL-20颗粒之间流动性,降低了粘度^[25]。

3.4 密度计算

将3个 $\Phi 20\text{ mm}\times 70\text{ mm}$ 的原始药柱经过切割打磨,得到上部、中部、下部各9个标准药柱($\Phi 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$),采用排水法对不同配方熔铸炸药药柱不同

部位(上、中、下)进行密度测试,每个部位药柱的密度测试3次取平均值得到该部位药柱的密度,再对不同部位药柱的密度取平均值得到药柱的平均密度。测试结果表2所示。从表2不同配方药柱的密度测试数据可知,配方1#的密度标准差最大,说明上中下密度均一性最差。因为配方1#的粘度较低,粗颗粒CL-20的沉降速度较快,导致上层成分以DNAN/TNT为主,密度最低。对比配方1#,加入微纳米超细CL-20的5种配方,熔铸炸药的上中下平均密度均高于仅加入粗颗粒CL-20的配方1#。同时,随着CL-20粒度的降低,通过颗粒级配,密度标准差逐渐减小,得到的配方3#的密度与理论密度($1.7702\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)比较接近,这说明加入纳米级CL-20以后,药柱的密实性得到提高且密度分布均匀。这是因为微纳米CL-20和粗颗粒CL-20级配后,能够填充到粗颗粒CL-20彼此之间形成的空隙中,CL-20颗粒彼此之间紧密排列提高了堆积密度。并且微纳米CL-20与粗颗粒CL-20相互吸附,提高了药浆粘度,降低了粗颗粒CL-20的沉降速度。配方4#、5#、6#中,颗粒级配的基础上加入功能助剂后,药柱的密度略有降低,但仍明显高于配方1#。因此,加入微纳米CL-20进行级配,可以提高CL-20/DNAN/TNT熔铸炸药药柱的密度均一性。

表2 不同配方药柱的密度测试结果

No.	top	middle	bottom	average	standard deviation
1#	1.659	1.753	1.826	1.746	0.0837
2#	1.687	1.776	1.799	1.754	0.0592
3#	1.736	1.783	1.776	1.765	0.0254
4#	1.743	1.774	1.758	1.756	0.0160
5#	1.742	1.778	1.754	1.758	0.0153
6#	1.738	1.763	1.752	1.751	0.0177

3.5 CL-20/DNAN/TNT熔铸炸药及其组分晶体结构分析

采用XRD射线衍射仪对配方1#及其组分TNT、DNAN、CL-20的晶体结构进行分析,同时也对CL-20/DNAN/TNT混合物样品进行对比分析测试,测试结果如图6所示。对比图6中配方1#及其组分和CL-20/DNAN/TNT混合物的XRD谱图,配方1#的衍射峰为其3种组分TNT、DNAN、CL-20衍射峰的物理叠加,其与CL-20/DNAN/TNT混合物的X射线衍射峰也几乎一样,说明熔铸炸药中的CL-20与原料 ϵ -CL-20的衍射峰峰形、峰位置基本一致,这说明熔铸炸药中的CL-20仍为 ϵ 型,并未出现晶型改变。

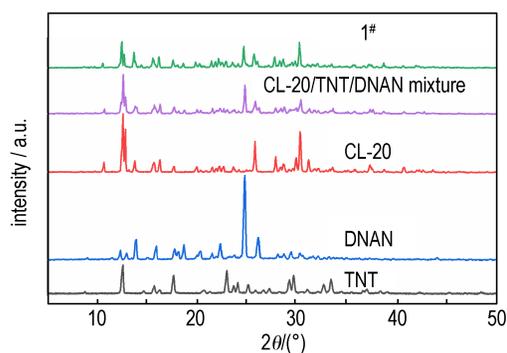


图6 1[#]及其组分和CL-20/DNAN/TNT混合物的XRD谱图

Fig. 6 XRD patterns of 1[#] and its components and CL-20/DNAN/TNT mixture

3.6 机械感度分析

对1[#]~6[#]配方熔铸炸药药柱进行撞击感度和摩擦感度测试,分析其感度特性,测试结果如表3所示。由表3可知,对比只含有粗颗粒CL-20的配方1[#],采用颗粒级配的方式加入微纳米CL-20后的熔铸炸药机械感度明显降低,加入纳米CL-20的熔铸炸药配方3[#]感度最低。与配方1[#]相比,配方3[#]的撞击感度降低了30.8%,摩擦感度降低了52.4%,安全性更高。在配方3[#]的基础上引入0.5%的N-甲基-4-硝基苯胺、三-(2-氯乙基)磷酸酯、邻苯二酚功能助剂后,配方4[#]~6[#]的感度变化不大。产生以上结果的原因是由于随着CL-20颗粒的粒度的减小,其感度不断下降,从而降低了熔铸炸药的感度。并且加入的500 nm和100 nm超细CL-20可以填充到粗颗粒CL-20彼此之间形成的空隙中,使药柱更加密实,减少颗粒之间碰撞与摩擦,不容易形成爆炸热点,因此,加入100 nm CL-20的配方3[#]~6[#]感度更低。此外,由于功能助剂的加入量仅为0.5%,对熔铸炸药的感度影响不大。

表3 1[#]~6[#]配方药柱的机械感度测试结果

Table 3 Mechanical sensitivities of formulation 1[#]~6[#]

No.	impact sensitivity(H_{50}) / cm	relative reduction of H_{50} / %	friction sensitivity(P) / %	relative reduction of P / %
1 [#]	26.6	—	84	—
2 [#]	30.7	15.4	56	33.3
3 [#]	34.8	30.8	40	52.4
4 [#]	35.0	31.6	40	52.4
5 [#]	35.3	32.7	36	57.1
6 [#]	35.1	32.0	36	57.1

3.7 力学性能分析

1[#]~6[#]配方的压缩载荷-位移曲线如图7所示。由图7可见,在试验初始阶段,位移量较小,压缩载荷小,由

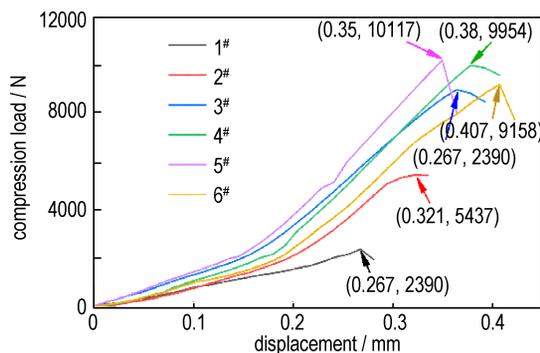


图7 1[#]~6[#]配方药柱的压缩载荷-位移曲线

Fig. 7 Compression load-displacement curves for formulation 1[#]~6[#]

药柱端面的不平整引起局部压缩,压缩载荷增长的速度较慢,一段位移后,压缩载荷迅速增长,达到最大值后药柱出现破碎,坍塌现象,压板与药柱端面的力瞬间减小,试验结束。配方5[#]的最大载荷为10166.83 N,位移为0.35 mm,其余配方的载荷均比配方1[#]要高得多。

1[#]~6[#]配方药柱力学性能测试结果如表4所示。由表4可知,与只含有粗颗粒CL-20的配方1[#]相比,采用颗粒级配的方式加入微纳米CL-20后的熔铸炸药力学性能均提升明显,加入纳米CL-20的熔铸炸药配方3[#]力学性能最好。与配方1[#]相比,配方3[#]的抗压强度提高了286.8%,抗拉强度提高了25.6%,力学性能更高;在配方3[#]的基础上引入0.5%的N-甲基-4-硝基苯胺、三-(2-氯乙基)磷酸酯、邻苯二酚功能助剂后,其抗压和抗拉强度进一步提升,其中配方5[#]抗压强度比配方1[#]提高了325.5%,抗拉强度提高了42.0%。与TNT/RDX(35/65)传统熔铸炸药抗压强度(24.31 MPa)和抗拉强度(1.78 MPa)相比^[26],配方5[#]抗压强度提高了38.8%,抗拉强度提高了177.5%,与TNT/HMX(40/60)传统熔铸炸药抗压强度(13.03 MPa)和抗拉强度(1.21 MPa)相比^[27],配方5[#]抗压强度提高了158.9%,提高了抗拉强度308.2%。产生以上结果的原因是因为微纳米CL-20和粗颗粒

表4 1[#]~6[#]配方药柱的力学性能测试结果

Table 4 Mechanical properties of formulation 1[#]~6[#]

No.	compression strength / MPa	compression ratio / %	tensile strength / MPa
1 [#]	7.93	1.14	3.48
2 [#]	18.20	1.17	4.12
3 [#]	30.67	1.43	4.37
4 [#]	32.36	1.41	4.81
5 [#]	33.74	1.37	4.94
6 [#]	31.37	1.54	4.58

CL-20 级配后,能够填充到粗颗粒 CL-20 彼此之间形成的空隙中,CL-20 颗粒彼此之间紧密排列提高了堆积密度,在外力的作用下不容易塌陷^[28]。

3.8 爆速分析

对 1[#]~6[#] 配方药柱进行爆速测试,测试结果如表 5 所示。由表 5 可知,与 TNT/RDX(40/60) 传统熔铸炸药爆速(7662 m·s⁻¹) 相比^[29],TNT 中引入部分 DNAN 形成较低粘度的低共熔体系,从而提升熔铸炸药中高能炸药 CL-20 含量的 6 种配方中,熔铸炸药的爆速显著提升,配方 5[#] 爆速提高了 7.3%。与 TNT/HMX(35/65) 熔铸炸药爆速(8200 m·s⁻¹) 相比^[28],与配方 5[#] 爆速相差不大。与只含有粗颗粒 CL-20 配方 1[#] 相比,爆速最高的配方 5[#] 提高了 37 m·s⁻¹。这是因为只含有粗颗粒 CL-20,内部缺陷比较多,界面存在较多的缝隙。而微纳米 CL-20 和原料粗颗粒 CL-20 级配后,纳米 CL-20 可以填充到粗颗粒 CL-20 彼此之间形成的缝隙中,彼此之间紧密排列,提高了堆积密度,从而提高了 TNT/DNAN 基熔铸炸药的爆速。

表 5 1[#]~6[#] 配方药柱的爆速测试结果

Table 5 Detonation velocity test results of formulation 1[#]~6[#]

No.	$\bar{\rho} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\bar{v} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
1 [#]	1.763	8188
2 [#]	1.781	8195
3 [#]	1.788	8216
4 [#]	1.782	8213
5 [#]	1.785	8225
6 [#]	1.776	8221

4 结论

(1) 原料粗颗粒 CL-20 和 100 nm CL-20 的质量比为 70:30,添加 0.5% 三-(2-氯乙基)磷酸酯时,制备的配方 5[#] 熔铸炸药表面光滑,内部无明显缺陷,密度均一性好。与只含有粗颗粒 CL-20 的配方 1[#] 相比,其撞击感度降低了 32.7%,摩擦感度降低了 57.1%,抗压强度从 7.93 MPa 提高到 33.74 MPa,抗拉强度从 3.48 MPa 提高到 4.94 MPa,爆速从 8188 m·s⁻¹ 提高到 8225 m·s⁻¹,提高了 37.0 m·s⁻¹。

(2) 本研究所制备的 CL-20/DNAN/TNT(质量比为 65/24.5/10.5) 高能熔铸炸药没有考虑熔铸载体 TNT 与 DNAN 的质量比对 CL-20/DNAN/TNT 熔铸炸药性能的影响,进一步开展 TNT 与 DNAN 的最佳质量比研究,有望能提高 CL-20 的固含量,获得性能更佳的 DNAN/TNT 基熔铸炸药。

参考文献:

- [1] 欧育湘,孙业斌,张熙叶. 军用混合炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1995.
OU Yu-xiang, SUN Ye-bin, ZHANG Xi-ye. Military mixed explosive[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1995.
- [2] 曹端林,李雅津,杜耀,等. 熔铸炸药载体的研究评述[J]. 含能材料,2013,21(2): 157-165.
CAO Duan-lin, LI Ya-jin, DU Yao, et al. Review of research on melt-cast explosive carrier[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(Hanneng Cailiao), 2013, 21(2): 157-165.
- [3] 马卿,舒远杰,罗观. TNT 基熔铸炸药:增韧增弹的途径及作用[J]. 含能材料,2012,20(5): 618-629.
MA Qing, SHU Yuan-jie, LUO Guan. Toughening and elastifying route of TNT based melt cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, 20(5): 618-629.
- [4] William V H, Stanhope N J, Lawrence W P, et al. TNT composition containing a cellulosic resin which is free from oily exudation upon storage. USP 3706609[P], 1972.
- [5] Pasupala R, Dilip M B, Girish M G, et al. Review on melt cast explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5):393-403.
- [6] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas 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.
- [7] Geetha M, Nair U R, Sarwade D B, et al. Studies on CL-20 the most powerful high [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 73(3): 913-922.
- [8] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane(CL-20) and CL-20-based formulations (Review) [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2005, 41 (2): 121-132.
- [9] Thiboutot S, Brousseau P, Ampleman G, et al. Potential use of CL-20 in TNT/ETPE-based melt cast formulations[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2008, 33(2): 103-108.
- [10] Siviour C. R, Gifford M J, Walley S M., et al. Particle size effects on the mechanical properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 159(2-3): 222-229.
- [11] Liu J, Jiang W, Yang Q, et al. Study of nano-nitramine explosives:preparation, sensitivity and application[J] *Defence Technology*, 2014, 10(2): 184-189.
- [12] Song X L, Li F S. Dependence of particle size and size distribution on mechanical sensitivity and thermal stability of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine[J]. *Defence Science Journal*, 2009, 59(1): 37-42.
- [13] Liu J, Ke X, Xiao L, et al. Application and properties of nanometric HMX in PBX [J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2017, 53(6): 744-749.
- [14] 高寒,刘杰,郝嘎子,等. 纳米 CL-20 的制备、表征和粉碎机理研究(英文)[J]. 火炸药学报,2015,38(02): 46-49.
GAO Han, LIU Jie, HAO Ga-zi, et al. Preparation, characterization and crushing mechanism of nano-CL-20 (English) [J] *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38 (2) : 46-49.
- [15] Zhang J, Wu P, Yang Z, et al. Preparation and properties of submicrometer-sized LLM-105 via spray-crystallization method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 39 (5) : 653-657.
- [16] 李凤生,刘杰. 微纳米含能材料研究进展[J]. 含能材料,2018,26(12): 1061-1073.

- LI Feng-sheng, LIU Jie. Research progress on micro-nano energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12): 1061-1073.
- [17] 靳承苏, 肖磊, 王庆华, 等. 微/纳米 HMX 颗粒级配对比 PBX 性能的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(11): 913-919.
JIN Cheng-su, XIAO Lei, WANG Qing-hua, et al. Effect of nano/micrometer HMX particle gradation on PBX properties[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(11): 913-919.
- [18] Zhao X, Wang B, Li X, et al. Effects of components and relative density on the mechanical properties of aluminized explosive at high strain-rate[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2015, 12(9): 2891-2896.
- [19] Provas A, Wall C. Ageing of Australian DNAN based melt-cast insensitive explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 555-561.
- [20] Ahn S C, Cha D K, Kim B J, et al. Detoxification of PAX-21 ammunitions wastewater by zero-valent iron for microbial reduction of perchlorate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2): 909-914.
- [21] Michael R W, Marianne E W, Charles A R, et al. Energetic Residues from the Detonation of IMX-104 Insensitive Munitions[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2014, 39(2): 243-250.
- [22] 牛国涛, 金大勇, 罗一鸣, 等. DNAN 基熔铸炸药工艺特性[J]. 兵工自动化, 2014, 33(7): 86-88.
NIU Guo-tao, JIN Da-yong, LUO Yi-ming, et al. Process characteristics of DNAN-based melt-cast explosives[J]. *Ordnance Industry Automation*, 2014, 33(7): 86-88.
- [23] 张光全, 董海山. 2,4-二硝基苯甲醚为基熔铸炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 604-609.
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Research progress of 2,4-dinitroanisole-based melt-casting explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2010, 18(5): 604-609.
- [24] 杨文升. 小尺寸熔铸炸药的设计与制备方法研究[D]. 山西: 中北大学, 2016.
YANG Wen-sheng. Study on design and preparation of small size castable explosives[D]. Shanxi: North University of China, 2016.
- [25] 蒙君熨, 周霖, 金大勇, 等. DNAN/HMX 熔铸炸药的流变特性[J]. 含能材料, 2018, 26(8): 677-685.
MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Rheological properties of DNAN/HMX melt-cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(8): 677-685.
- [26] 郑保辉, 王平胜, 罗观, 等. 短切纤维对 RDX/TNT 熔铸炸药的力学改性[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 786-790.
ZHENG Bao-hui, WANG Ping-sheng, LUO Guo, et al. Mechanical reinforcement on the melt-cast explosive of RDX/TNT by chopped fibers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 786-790.
- [27] 戎园波, 肖磊, 王庆华, 等. 微/纳米 HMX 颗粒级配对比 TNT 基熔铸炸药性能的影响[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 36-40.
YONG Yuan-bo, XIAO Lei, WANG Qing-hua, et al. Effect of micro/nano HMX particle size on the performance of TNT-based melt-casting explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(1): 36-40.
- [28] David Davison. Three-dimensional analysis of the explosive initiation threshold for side impact on a shaped charge warhead[J]. *Insensitive Munitions and Energetics Technology Symposium*, 1997.

Effects of Particle Gradation of Micro-nano CL-20 on the Properties of Eutectic DNAN/TNT-Based Castable Explosives

NING Ke¹, ZHANG Zhe², XIAO Lei¹, GUO Shuang-feng³, GOU Bing-wang³, YANG Chao-yu¹, HU Yu-bing¹, HAO Ga-zi¹, JIANG Wei¹

(1. National Special Superfine Powder Engineer Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Shanghai Space Propulsion Technology Research Institute, Huzhou 313000, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to obtain castable explosive with high energy and high mechanical strength, CL-20/DNAN/TNT castable explosive was successfully prepared by casting process with 2,4-dinitroanisole (DNAN) and trinitrotoluene (TNT) as low eutectic carriers and hexanitrohexaazoisowurtziane (CL-20) as high energy component. The effects of micro-nano CL-20 particle grading and three functional assistants of N-methyl-4-nitroaniline, tris-(2-chloroethyl) phosphate and catechol on the properties of CL-20/DNAN/TNT castable explosives were investigated. The prepared CL-20-based castable explosives were characterized by SEM, viscosity, density, XRD, mechanical sensitivity, mechanical properties and detonation speed. When the mass ratio of bulk CL-20 to 100 nm CL-20 was 70:30 and 0.5% tri-(2-chloroethyl) phosphate was added, the castable explosive had smooth surface, no obvious internal defects and good density uniformity. Compared with the castable explosive with coarse CL-20, the impact and friction sensitivity was reduced by 32.7% and 57.1%, respectively. The compressive and tensile strength was increased from 7.93 MPa and 3.48 MPa to 33.74 MPa and 4.94 MPa, respectively. The detonation speed was increased by 37.0 m·s⁻¹ from 8188 m·s⁻¹ to 8225 m·s⁻¹.

Key words: castable explosives; trinitrotoluene (TNT); 2,4-dinitroanisole (DNAN); hexanitrohexaazoisowurtziane (CL-20); eutectic; gradation; property

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019184

(责编:王艳秀)