

文章编号:1006-9941(2019)11-0931-05

TATB/CL-20 复合装药结构的 3D 打印成型技术

黄璠,王军,毛耀峰,徐瑞娟,曾贵玉,杨志剑,聂福德

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘要: 为了提高装药的能量和安全性,设计了3种新型复合装药结构,分别为轴向多层结构、径向多层结构和轴向/径向复合结构。采用具有高能量密度的六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和高安全性的三氨基三硝基苯(TATB),以缩水叠氮甘油聚醚(GAP)和多异氰酸酯(N-100)为黏结剂体系构成CL-20/GAP/N-100和TATB/GAP/N-100两种炸药体系配方,并通过3D打印技术将TATB和CL-20两种炸药体系构建成3种不同的新型复合装药结构。研究了含能体系的黏结剂含量和3D打印工艺参数(打印速率以及打印针头口径)对装药微观结构的影响,确定了合适的打印成型工艺,当黏结剂含量为20%时,采用 $3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的打印速度和口径为0.25 mm的针头进行打印能得到结构稳定的装药。采用GJB772A-1997方法601.2测试了3种复合装药结构的撞击感度,结果表明,轴向/径向复合多层装药结构(CL-20质量占比90%)的特性落高达到72.00 cm,比同质量的CL-20装药提高了3.14倍。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);三氨基三硝基苯(TATB);安全性;复合装药结构;3D打印

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019042

1 引言

装药的能量和安全性是决定战斗部性能的关键。为了提高装药的安全性和能量,通常将高能炸药和高安全性炸药相混合,并在炸药装药中添加钝感剂。Yu^[1]团队将氟橡胶作为钝感剂加入六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)中,可使CL-20的撞击特性落高 H_{50} 从12 cm增加到28 cm;用聚氨酯对CL-20进行钝感处理后,可使 H_{50} 增加40%。Klapotke^[2]等用5%的石蜡包覆离子型二硝胺基胍盐(TAGDN),可使TAGDN的撞感感度提升到5.0 J,摩感感度升高到50 N。添加钝感剂虽然能提高安全性,但降低了装药的能量密度。

近年来,为了兼顾装药的能量和安全性,研究者通过表面包覆、共晶等手段来提高炸药的能量和安全性。宋小兰^[3]团队用机械球磨法制备了平均粒径61.3 nm

的CL-20/TATB共晶,这种共晶颗粒的 H_{50} 达到90 cm以上。杨志剑团队^[4]将800 nm的TATB包覆在CL-20的表面,制备成TATB/CL-20核壳结构的复合炸药颗粒,复合炸药颗粒的 H_{50} 可提高至49.6 cm,摩擦感度可降到68%。这些方法虽然能在微米、纳米颗粒上调控炸药的安全性和能量,但无法直接对宏观装药进行安全性和能量的调控,所以考虑将核壳结构引入到宏观的装药中,以提高装药的安全性和能量。然而现有的装药方式以浇注、熔铸为主,装药结构和组成多为宏观的均质体^[5],如何将核壳结构引入到装药中是一个难题。

3D打印技术是一种在传统打印基础上通过逐层打印的方式来构造三维物体的快速成型技术。这种技术的优势在于能够轻松地构造出微小、复杂的结构,被誉为“21世纪最具潜力的技术”^[6]。随着3D打印技术的快速发展,研究者们逐渐将其应用于含能材料领域,为核壳结构装药提供了一种技术途径。早在1999年,美国^[7-9]已经开始研究含能材料的3D打印,并采用3D打印技术进行大部分火工品芯片的装药,推动了该领域的发展。Andrew^[10]等配制了黑索今(RDX)油墨,在不同温度的基底上进行打印,成型药柱,该研究为3D打印成型药柱提供了基础。Sullivan^[11]团队曾用

收稿日期:2019-02-27;修回日期:2019-04-07

网络出版日期:2019-09-27

基金项目:国家自然科学基金(11852341)

作者简介:黄璠(1993-),男,硕士研究生,研究方向为PBX炸药的成型与3D打印技术。e-mail:wjun927@caep.cn

通信联系人:聂福德(1969-),男,研究员,主要研究方向为含能材料的设计与制备。e-mail:niefude@caep.cn

引用本文:黄璠,王军,毛耀峰,等. TATB/CL-20 复合装药结构的 3D 打印成型技术[J]. 含能材料, 2019, 27(11):931-935.

HUANG Jin, WANG Jun, MAO Yao-feng, et al. Preparation of CL-20/TATB Composite Charge Structure by 3D Printing Technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(11):931-935.

3D打印技术制备了纳米级的CuO/Al药柱,并研究了该结构对铝热剂燃烧性能的影响。肖磊等^[12]将熔融的奥克托今(HMX)和三硝基甲苯(TNT)通过3D打印成型为圆柱体的药柱,该药柱平均密度 $1.653\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,抗压效果提升。王敦举^[13]等采用含能黏结剂缩水叠氮甘油聚醚(GAP)和固化剂多异氰酸酯(N-100)制备了一种稳定的CL-20墨水,打印成型后在 $0.4\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$ 的小尺寸下也能进行稳定传爆。王晶禹^[14]团队使用氟橡胶作为黏结剂混合亚微米CL-20制备了含能油墨,该油墨爆轰性能优良,爆速达到 $8079\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,并且这种油墨配方中的CL-20并未转晶。这些研究都为今后含能材料3D打印的发展提供有力帮助。虽然3D打印技术适合进行复杂结构的制造,目前却鲜有应用该技术进行复合装药结构研究的报道。

为此,本研究以CL-20和TATB为炸药组分,以GAP和N-100为黏结剂,制备了可供打印的CL-20、TATB含能体系,设计了轴向多层装药结构、径向多层装药结构和轴向/径向复合多层装药结构,采用3D打印成型技术制备了上述3种复合装药结构的CL-20/GAP/N-100和TATB/GAP/N-100复合结构药柱,分析了黏结剂含量、打印工艺(打印速率与打印针头尺寸)对装药结构微观形貌的影响;通过落锤撞击实验研究了装药结构的撞击感度。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原料:微米级 ϵ -CL-20(粒度约 $1\text{ }\mu\text{m}$)、TATB(粒度约 $1\text{ }\mu\text{m}$),均为化工材料研究所提供;GAP,N-100,工业级,黎明化工研究设计院有限责任公司;三氯甲烷,二甲苯,分析纯,成都科隆化工有限公司。

颗粒形貌分析:Ultra55型冷场发射扫描显微镜,加速电压 10 kV ;发射电流 $10\text{ }\mu\text{A}$,德国CarlzeissNTSGmbH。

2.2 含能体系的制备

将超细 ϵ -CL-20、TATB粉末(尺寸均在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右)作为炸药成分,以GAP,N-100作为黏结剂,三氯甲烷、二甲苯作为溶剂,混合后构成含能体系,配方如表1所示。将混合物搅拌 20 h ,搅拌速率约 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,使其混合均匀并能够进行打印。用自制的3D打印机将搅拌好的含能体系在玻璃片上由下至上,由内至外打印成型为装药结构,通过改变打印工艺参数,优化复合装药结构。打印时使用 0.25 mm 与 0.5 mm 两种尺寸的

表1 炸药体系配方

formulation	explosive	binders	solvents
1	5.00	GAP: 0.7 N-100: 0.2	Chloroform: 3.0 xylene: 0.8
2	5.00	GAP: 0.85 N-100: 0.35	Chloroform: 3.5 xylene: 0.9

针头,打印速率控制在 $3\sim 6\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,打印后的复合结构药柱自然风干。

由表1可知,含能体系的配方1中炸药含量为85%,黏结剂含量为15%;配方2中炸药含量为80%,黏结剂含量为20%,复合装药结构由这两种含能体系打印成型得到。

2.3 感度测试

按照GJB772A-1997方法601.2对相同质量的CL-20装药、TATB装药、CL-20/TATB复合装药结构样品进行撞击感度测试,落锤质量为 5 kg ,药量为 $(50\pm 1)\text{ mg}$ 。

3 实验结果与分析

3.1 结构设计与制备

基于TATB的钝感特性和核壳结构的高效降感机制,将调控安全性的微观手段引用到设计宏观装药结构,利用3D打印技术将CL-20、TATB两种炸药体系复合成型,设计了图1所示三种TATB/CL-20新型复合装药结构。这些结构中,TATB在外层作为CL-20的缓冲物质,降低热点产生概率,可使这些装药结构在保持高能量的同时具有高安全性。

图1a是轴向多层结构,将高能敏感的CL-20炸药嵌入到钝感TATB炸药层中间,在保持高能量基础上,可以提高安全性;图1b是径向多层结构,在敏感CL-20炸

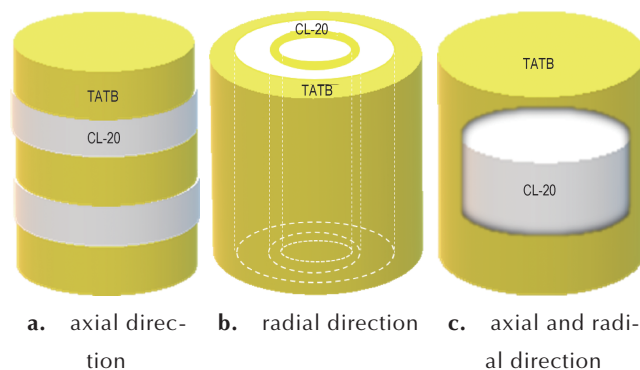


图1 三种复合装药结构示意图

Fig.1 schematic diagram of the three charge structures

药径向外围形成钝感 TATB 的包覆层,可防护外界的热与挤压刺激,提高装药的安全性;图 1c 是轴向/径向复合结构,这种装药结构类似微观粒子的核壳包覆结构,钝感的 TATB 炸药将敏感的 CL-20 炸药包覆在内部,达到高效的包覆和降感效果。

采用 3D 打印技术可制备了 CL-20、TATB 以及 3 种 TATB/CL-20 复合装药结构,其实物如图 2 所示,图 2a、图 2b 分别为 CL-20 与 TATB 的单一组分结构药柱;图 2c 是轴向多层结构的 TATB/CL-20 复合装药结构,药柱直径 8 mm,单层高度约 0.25 mm,平均质量

92.4 mg,平均装药密度为 $1.644 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;图 2d 是 TATB/CL-20 径向多层装药,药柱直径 8 mm,CL-20 中心直径为 2 mm,内环内径 4 mm,外径 6 mm,单层高度约 0.25 mm,平均质量 86.5 mg,平均密度 $1.672 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;图 2e 是轴向/径向复合多层装药结构,药柱直径 8 mm,CL-20 部分直径 5 mm,层高约 0.25 mm,平均质量 87.4 mg,平均密度 $1.650 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;由于感度实验的需要,药柱打印得较小,但 TATB/CL-20 的含量、单层厚度、药柱的直径和高度都可以调节和控制。

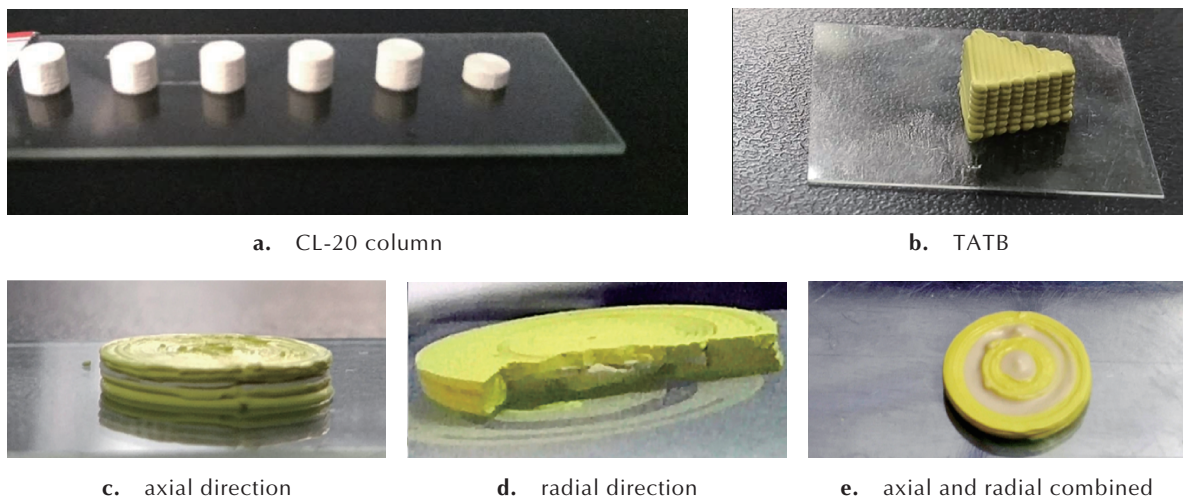


图 2 CL-20、TATB 以及 3 种 TATB/CL-20 复合装药结构实物图

Fig.2 Photos of CL-20, TATB and three composite charge structures for TATB/CL-20

为了分析复合装药结构的两组分是否结合紧密,选取 CL-20 与 TATB 结合的部分进行 SEM 表征,得到的形貌结果如图 3 所示。由图 3 可见,CL-20 与 TATB 含能体系颗粒均为类球形结构,二者有着明显的分界(图中蓝线所示),同时两种组分在打印后紧密结合,说明装药结构的两种组分未分离,结构稳定。由于两种含能体系选用的是同种的粘合剂,它们能够共溶,即便选用的炸药不同,它们在结合处也没有出现缝隙。

3.2 打印工艺以及黏结剂含量对药柱微观形貌的影响

图 4 为打印速度分别为 $3, 4, 5, 6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时得到装药结构内部截面的 SEM 照片,图中显示出含能体系颗粒间存在许多孔洞,这是药柱干燥后溶剂挥发所产生的。随着打印速度的增加,孔洞的数量逐渐增多,这不利于药柱的成型,较低的速度能够保证药柱的稳定成型,但也会使制备复合结构的时间成本增加。实验得出采用 $3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度打印,可使药柱快速稳定成型。

图 5 为使用 15% (配方 1), 20% (配方 2) 比例黏结剂时药柱的 SEM 照片。由图 5 可知,提高黏结剂的比

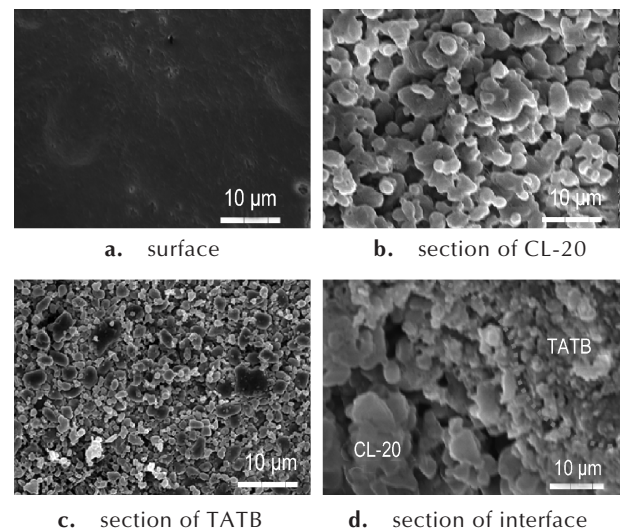


图 3 TATB/CL-20 复合装药结构形貌

Fig.3 SEM images of TATB/CL-20 composite charge structure

例将减少颗粒间的孔洞,因为黏结剂占据了这些空间,但增加黏结剂比例同时也造成炸药比例的减少,从而降低了药柱的能量,较少的黏结剂则无法使药柱成型,

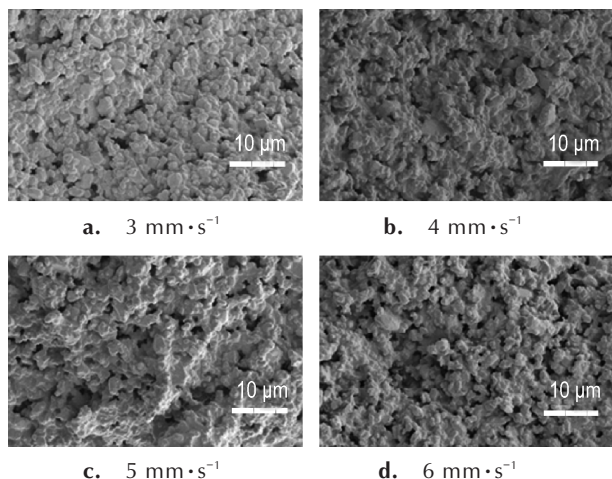


图4 不同打印速度制备的装药结构微观形貌

Fig.4 SEM images of charge structure prepared at various print velocities

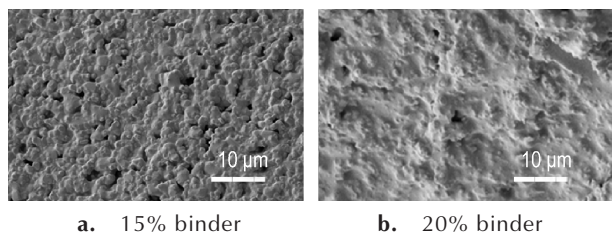


图5 不同黏结剂比例的装药结构微观形貌

Fig.5 SEM images of charge structure prepared with various binder ratios

最终实验得出使用20%含量的黏结剂既能保证药柱成型,又最大限度地保持了药柱的能量。

图6为采用0.5 mm和0.25 mm口径的针头打印时得到药柱的SEM照片。由图6可见,用0.25 mm口径的针头打印得到的药柱其孔洞较少,更有利于药柱的成型,但小口径的针头也使含能体系难以挤出,增加了打印的时间成本,因此不能使用口径过小的针头。综合实验得出,使用0.25 mm口径的针头打印得到的复合装药结构效果最佳。

综上,最终确定打印的工艺参数为:黏结剂含量20%,打印速度 $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,针头口径0.25 mm。

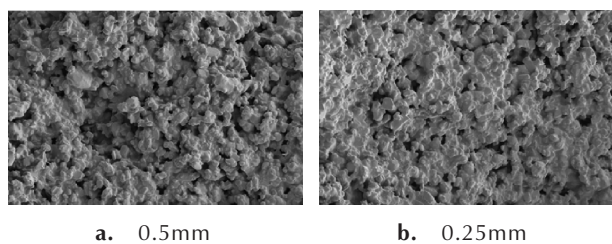


图6 不同口径针头打印的得到的装药结构微观形貌

Fig.6 SEM images of charge structure prepared with various needle diameters

3.3 撞击安全性分析

装药的撞击感度测试结果见表2,表中 H_0 代表该高度下无药柱起爆, H_{50} 为特性落高。由于实验模具以及3D打印设备的限制,实际得到的装药结构质量超过实验标准,最终打印成型的装药结构质量为 $(90 \pm 3) \text{ mg}$ 。为了具有对比性,所有的样品测试时,质量均为 $(90 \pm 3) \text{ mg}$,由表2可见,3种复合结构均不同程度地降低了CL-20装药的撞击感度,其中轴向/径向复合结构的降感效果最好, H_{50} 从17.50 cm提高到72.00 cm,分析原因为将不敏感炸药TATB作为缓冲物质包覆在CL-20表面后可以减小CL-20受到外界的冲击和摩擦,从而降低了撞击过程中的爆炸概率。因此采用复合装药结构将有效降低CL-20装药的感度。

表2 不同炸药的撞击感度

Table 2 Impact sensitivity of various explosives

explosive	H_0 / cm	H_{50} / cm
rawCL-20	10.00	17.50
rawTATB	>100	>100
axial direction structure	45.00	54.00
radial direction structure	20.00	28.00
axial and radial combined structure	60.00	72.00

Note: H_0 is the drop without detonation, H_{50} is characteristic drop.

4 结论

(1) 以高能量的CL-20和钝感的TATB为主体炸药,以GAP和N-100为黏结剂,采用3D打印技术制备了轴向多层结构、径向多层结构和轴向/径向复合多层结构3种CL-20/TATB复合装药结构药柱。

(2) 研究了打印过程中的工艺参数对药柱微观形貌的影响,确定了能够进行稳定打印的含能体系以及药柱成型的工艺条件。当黏结剂含量为20%,打印速率为 $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,打印针头直径为0.25 mm时,打印出的药柱最稳定,成型性能最好。

(3) 落锤撞击实验表明,3种复合装药结构均能提高药柱的 H_{50} ,其中轴向/径向复合结构的安全性最高,其特性落高可以达到72.00 cm,其次是轴向结构,径向结构的安全性最低。

参考文献:

- [1] Yu L, Jiang X, Guo X, et al. Effects of binders and graphite on the sensitivity of ϵ -HNIW[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 112(3): 1343-1349.
- [2] Klapötke T M, Stierstorfer J. Triaminoguanidinium dinitramide-

- calculations, synthesis and characterization of a promising energetic compound [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10:4340-4346.
- [3] 宋小兰,王毅,赵珊珊,等. 机械球磨法制备纳米 CL-20/TATB 共晶炸药[J]. 兵器装备工程学报,2018,39(8):146-151.
SONG Xiao-lan, WANG Yi, ZHAO Shan-shan, et al. Nanometer CL-20/TATB co-crystal fabricated by mechanical milling methodology[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2018,39(8):146-151.
- [4] Zhijian Yang, Jinshan Li, Bing Huang, et al. Preparation and properties study of core-shell CL-20/TATB composites[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 51-58.
- [5] 王泽山. 火药装药设计原理与技术[M]. 北京:北京理工大学, 2006:12-18.
- [6] 朱珠,雷林,罗向东,等. 含能材料 3D 打印技术及应用现状研究[J]. 兵工自动化. 2015,34(6):52-55.
ZHU Zhu, LEI Lin, LUO Xiang-dong, et al. Research on application of 3D printing technology of energetic materials [J]. *Ordnance Industry Automation*, 2015, 34(6):52-55.
- [7] Alberto P, Christ D B. Direct-write technologies for rapid prototyping applications [M]. San Diego, CA, US: Academic Press, 2002,12.
- [8] Fletcher R A, Brazin J A, Staymates M E, et al. Fabrication of polymer microsphere particle standards containing trace explosives using an oil/water emulsion solvent extraction piezoelectric printing process[J]. *Talanta*, 2008, 76(4):949-955.
- [9] Zunino J L, Schmidt D P, Petrock A M. Inkjet printed devices for armament applications[C]// Life Sciences, Medicine, Diagnostics, Bio Materials and Composites—Technical Proceedings of the 2010 NSTI Nanotechnology Conference and Expo. Anaheim, CA, US: Nano Science and Technology Institute, 2010, 2:542-545.
- [10] Ihnen A. Inkjet printing of nanocomposite high-explosive materials for direct write fuzing[C]// Proceedings of the 54th Annual Fuze Conference. Kansas City, MO, US: National Defense Industrial Association, 2010.
- [11] Sullivan K T, Zhu C, Duoss E B, et al. Controlling material reactivity using architecture [J]. *Advance Materials*, 2016, 28(10):1934-1939.
- [12] 肖磊,王庆华,李万辉,等. 基于三维打印技术的纳米奥克托今与梯恩梯熔铸炸药制备及性能研究[J]. 兵工学报, 2018, 39(7):1000-1093.
XIAO Lei, WANG Qing-hua, LI Wan-hui, et al. Preparation and performances of nano-HMX and TNT melt-cast explosives based on 3D printing technology [J]. *Acta Armamentarii*, 2018, 39(7):1000-1093.
- [13] Wang D, Zheng B, Guo C, et al. Formulation and performance of functional sub-micro CL-20-based energetic polymer composite ink for direct-write assembly [J]. *RSC Advances*, 2016, 6:112325-112331.
- [14] Li Q, An C, Han X, et al. CL-20 based explosive ink of emulsion binder system for direct ink writing[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(6):1-6.

Preparation of CL-20/TATB Composite Charge Structure by 3D Printing Technology

HUANG Jin, WANG Jun, MAO Yao-feng, XU Rui-juan, ZENG Gui-yu, YANG Zhi-jian, NIE Fu-de

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to enhance the safety and energy of the explosive charge, three new composite charge structures were designed and prepared by 3D printing technology. 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) and 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) were chosen as the main explosive due to high energy density of CL-20 and high safety of TATB. Glycidyl azide polymer binder (GAP) and polyisocyanate (N-100) were used as binders to prepare two energetic formulations TATB/GAP/N-100 and CL-20/GAP/N-100 for 3D printing. Three new structures were constructed by 3D printing based on the two formulations. The effects of the binder contents and printed parameters on microstructure of the energetic charges were studied. Stable charge structure was obtained when the content of the binder, printed speed and the nozzle diameter was 20%, $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ and $0.25 \mu\text{m}$, respectively. The impact sensitivity of three new structures was studied by GJB772A-1997 method 601.2. The H_{50} for the axial/radial composite charge structure was about 72.00 cm, which was three times higher than that of raw CL-20.

Key words: 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20)/2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB); safety; charge structure; 3D printing

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019042

(责编:王艳秀)