

文章编号: 1006-9941(2013)06-0738-05

## 机械研磨制备球形超细 CL-20

张 朴<sup>1</sup>, 郭学永<sup>1</sup>, 张静元<sup>1</sup>, 王正宏<sup>2</sup>, 李世伟<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学机电学院, 北京 100081; 2. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 辽阳 111002)

**摘 要:** 选用三种不同密度的研磨球, 采用物理研磨法制备了球形超细 CL-20 颗粒, 介绍了研磨细化装置的工作原理, 分析了研磨球密度和研磨时间对超细 CL-20 的平均粒度、粒度分布和球形度的影响; 并对球形超细 CL-20 的性能进行了测试。结果表明, 采用低密度球研磨所得超细 CL-20 呈类球形, 机械感度显著降低, 热稳定性优于原料 CL-20, 研磨前后 CL-20 同为  $\epsilon$ -型, 晶型保持不变; 高密度研磨球仅对物料细化作用明显, 低密度研磨球细化物料的同时对物料圆滑效果良好, 所得球形度可达 0.9, 粒度均匀, 分布集中。

**关键词:** 军事化学; CL-20; 球形超细; 机械研磨; 粒度分布; 球形度; 机械感度

**中图分类号:** TJ55; TQ56

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.010

### 1 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 是迄今为止公认的威力最大的单质硝酸炸药<sup>[1]</sup>, 在武器装备中有着很好应用前景<sup>[2]</sup>。球形 CL-20, 除保留普通颗粒 CL-20 高能量密度的优异性能外, 还具有冲击波感度和撞击感度更低、更安全的特性。球形超细 CL-20 与大颗粒 CL-20 进行粒度级配<sup>[3]</sup>, 可以提高混合炸药的装药密度, 提高混合炸药的能量和威力。这些对拓宽 CL-20 的应用范围、提高武器系统的性能具有重要意义<sup>[4]</sup>。

目前, 国内制备球形超细 CL-20 的方法大多采用溶剂-非溶剂法<sup>[5-6]</sup>, 也有利用超临界流体制备超细 CL-20 的报道, 如超临界气体抗溶剂 (GAS) 技术<sup>[7]</sup>。这些制备超细 CL-20 的方法均需耗费大量的有机溶剂, 不仅成本高, 工艺复杂, 而且不利于工人的健康和环境保护。

国外已在实验室采用研磨法得到球形超细的 CL-20, 如 Chan May L<sup>[8]</sup> 将 CL-20 均匀分散在装有蒸馏水和乙醇混合液体的研磨玻璃器皿中研磨 14 ~ 16 h, 得到了粒度在 3  $\mu\text{m}$  左右的细化样品。这种方法研磨时间长、产量低、手工研磨存在危险。

收稿日期: 2013-05-16; 修回日期: 2013-07-06

作者简介: 张朴 (1988 -), 男, 博士在读, 主要从事高能钝感混合炸药研究。e-mail: zhangpubit@163.com

通讯联系人: 郭学永 (1975 -), 男, 讲师, 主要从事混合炸药研究。e-mail: nust@bit.edu.cn

机械研磨法制备超细粒子速度快, 速率高, 不使用有机溶剂。国内某高校已经成功运用物理研磨的方法制备了微米级球形 HMX 粉体<sup>[9]</sup>, 本研究则尝试机械研磨方法制备球形超细 CL-20, 分析研磨球密度和研磨时间对超细 CL-20 的平均粒度、粒度分布和球形度的影响, 并对所制备球形超细 CL-20 的晶型、热稳定性和机械感度等性能进行了表征。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

原料 CL-20,  $\epsilon$  型, 粒度为 50 ~ 100  $\mu\text{m}$ , 辽阳辽宁庆阳特种化工有限公司; 蒸馏水, 自制。

CL-20 研磨装置, 无锡海波粉体设备有限公司; MASTER2000 型激光粒度仪, 英国马尔文仪器有限公司; S-4700 型冷场发射扫描电镜, 日本日立; STA449F3 型同步热分析仪, 德国 NETZSCH, 测试条件: 氮气气氛, 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率; D/max2500 型 X 射线衍射仪, 日本理学。

#### 2.2 球形超细 CL-20 制备原理

CL-20 研磨装置 (立式球磨机) 的结构示意图如图 1 所示。该设备依靠搅拌器带动研磨球运动, 利用研磨球之间及研磨球与磨腔内壁之间的挤压力和剪切力使 CL-20 粉碎。悬浮状的 CL-20 浆料从研磨腔顶部的加料口进入研磨腔, 然后在研磨腔的各截面, CL-20 颗粒受到研磨球的研磨、挤压和剪切作用而不断细化, 并且颗粒棱角不断受到摩擦和碰撞, 从而去除

棱角,促进颗粒的圆滑化,得到球形度较高的细小 CL-20 颗粒。

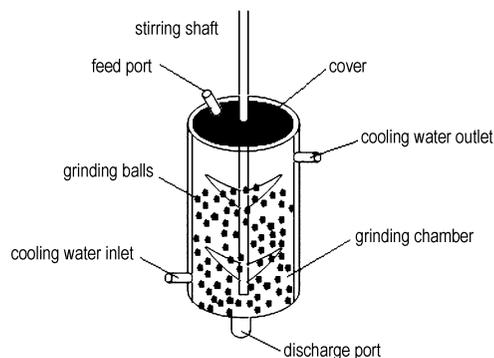


图 1 立式球磨机结构示意图

Fig.1 Structure diagram of vertical grinding mill

### 2.3 球形超细 CL-20 制备过程

分别添加三种材质的研磨球到研磨腔中,将原料 CL-20 和蒸馏水充分混合形成均匀的 CL-20 浆料;之后将 CL-20 浆料输入到研磨设备的研磨腔中进行细化和圆滑处理;研磨时间为 0.5 ~ 4 h,经过充分研磨的 CL-20 浆料经研磨腔的出料口排出后经过真空抽滤、干燥,最终得到粒径细小表面圆滑的超细 CL-20。三种材质研磨球分别为:低密度球,  $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 玻璃球,  $2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 陶瓷球,  $5.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

### 2.4 球形超细 CL-20 机械感度测试

撞击感度测试,按照 GJB772-1997,方法 601.2,特性落高法,WL-1 型撞击感度仪,落锤质量 2 kg,落高 25 cm,药量 30 mg,每组 25 发,测试两组。

摩擦感度测试,按照 GJB772-1997,方法 602.1,爆炸概率法,WM-1 型摩擦感度仪,摆角  $66^\circ$ ,表压 2.45 MPa,药量 20 mg,每组 25 发,测试两组。

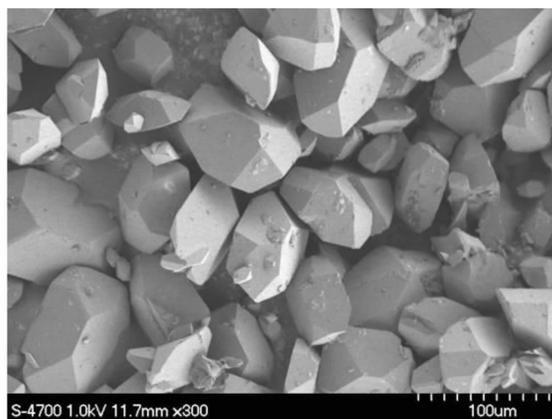
## 3 结果与讨论

### 3.1 CL-20 的晶体形貌

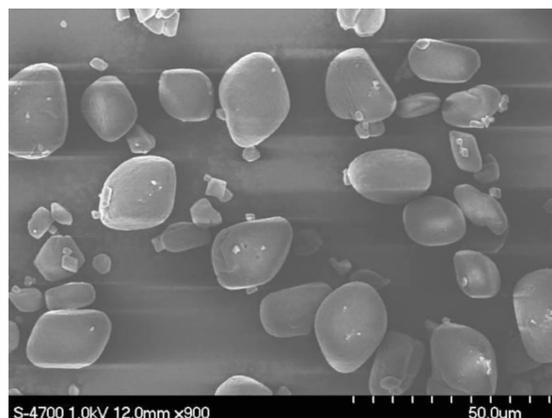
研磨前后的 CL-20 的晶体形貌如图 2 所示。由图 2a 可以看出,原料 CL-20 的形貌复杂,晶面多,棱角明显;由图 2b 可以看出,经过研磨处理后产品 CL-20 颗粒呈类球形,表面圆滑,无明显棱角,球形度较高。

### 3.2 研磨球密度对超细球形 CL-20 平均粒度的影响

不同材质和密度的研磨球对 CL-20 的粒度会产生一定的影响。CL-20 颗粒的粒度可以用  $D_{50}$  来表示,  $D_{50}$  为由小到大体积分数累积到 50% 时的颗粒度,  $D_{50}$  的大小可以直接反映 CL-20 颗粒平均粒度的大小。图 3 为采用不同研磨球对产品 CL-20 粒度 ( $D_{50}$ ) 的影响。



a. before grinding



b. after grinding with low-density ball ( $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

图 2 研磨前后 CL-20 的扫描电镜图

Fig.2 SEM picture of CL-20 before and after grinding

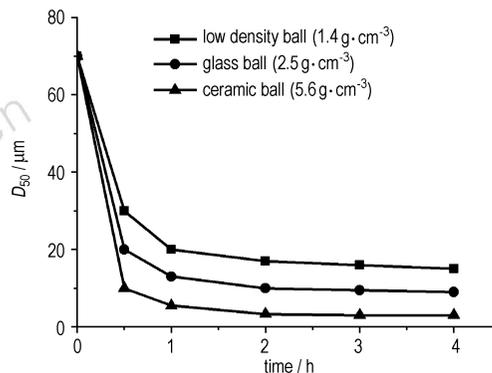


图 3 研磨球密度对 CL-20 粒度的影响

Fig.3 Effects of grinding ball density on the mean particle size ( $D_{50}$ ) of superfine CL-20

从图 3 可以看出,研磨初期,CL-20 粒度随研磨时间的延长明显变小,但是随着研磨过程不断进行,CL-20 粒度减小的趋势逐渐减弱。这是因为随着 CL-20 粒度的减小,其粒度进一步减小所需的能耗成倍增加,研磨效率降低。

对比图 3 中的三条曲线可以看出,采用陶瓷球 ( $5.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )对物料的细化非常有效,在较短时间内即可获得粒度细小的 CL-20。采用较低密度球,同样研磨时间下,其细化效果比大密度研磨球较差,要获得粒度细小的 CL-20,只有适当延长研磨时间。这是因为密度较大的研磨球,沉积在研磨腔的下部。CL-20密度也大于研磨溶剂,多沉积在下方。因此,物料与研磨球在研磨腔的下部接触的、碰撞作用力强,物料更容易被细化。而低密度研磨球,对 CL-20 的挤压、碰撞等作用力要小得多,同时,接触更小,其细化作用就不如密度较大的陶瓷球明显。

### 3.3 研磨球密度及研磨时间对超细球形 CL-20 粒度分布的影响

采用陶瓷球和低密度球研磨不同时间得到的超细球形 CL-20 的粒度分布情况如图 4 所示。

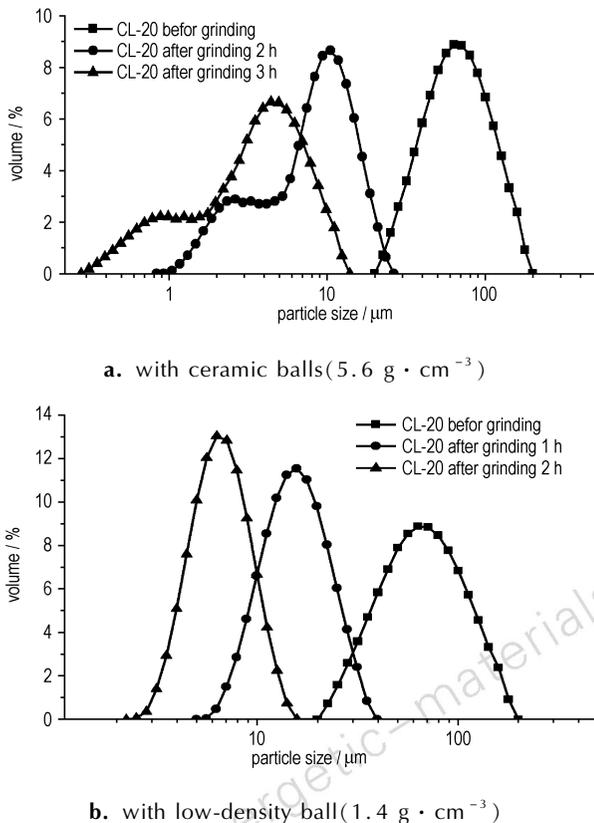


图 4 经不同时间不同研磨球研磨所得 CL-20 的粒度分布  
Fig.4 Effect of grinding ball density on particle size distribution of the superfine CL-20 after grinding with different time

从图 4a 可以看出,高密度的陶瓷研磨球,可快速细化 CL-20,但易出现 CL-20 粒度分布不均匀的现象。在整体细化的同时,物料还出现微细化,即在亚微米区域出现了明显的粒度分布峰。

如图 4b 所示,采用低密度研磨球后,可获得粒度细小的 CL-20,且长时间的研磨仍可使颗粒保持良好的粒度分布,使粒度更趋于均匀,分布更集中。

因此,在球形超细 CL-20 的制备过程中,为了得到粒度均匀的产品,应尽量采用低密度的研磨球;并且研磨时间保持在 2~3 h 以上,既可保证产品 CL-20 的粒度均匀,又可保证产品 CL-20 的粒度在  $5 \mu\text{m}$  以下。

### 3.4 研磨球密度对 CL-20 颗粒球形度的影响

形状因子 (shape factor) 是对颗粒形状进行定量表征的参数,其中圆度 (circularity) 是基于二维图像分析的形状因子定义方法<sup>[10]</sup>,本研究通过计算研磨前后 CL-20 颗粒的圆度来定量表征其球形度。其计算公式为:

$$\phi = \frac{4\pi A}{P^2}$$

式中,  $\phi$  为颗粒圆度,无量纲;  $A$  为颗粒的投影面积,  $\text{m}^2$ ;  $P$  为颗粒投影周长,  $\text{m}$ 。

研磨球密度对 CL-20 球形度的影响见图 5。从图 5 可以看到,随着设备运行时间的延长,CL-20 颗粒的球形度因研磨球密度不同而发生显著变化。采用密度较大的陶瓷球,所得的 CL-20 球形度只是略有波动而已,变化不明显,表明密度较大的陶瓷球对 CL-20 的圆滑效果不明显,只是对 CL-20 有明显细化作用;而使用低密度研磨球时 CL-20 的球形度逐渐改善,并达到较理想的状态,球形度大大提高了,接近于 0.9。而采用陶瓷球和玻璃球,所得的 CL-20 的球形度分别为 0.55 和 0.65。

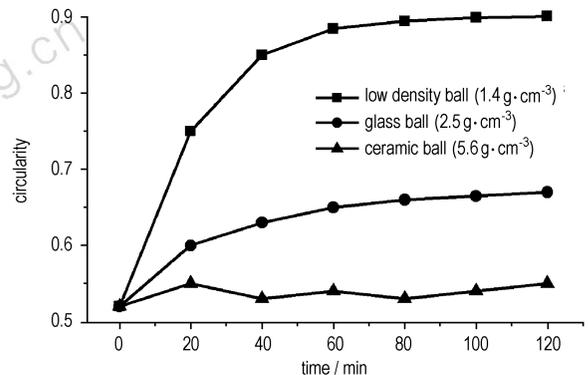


图 5 研磨球密度对 CL-20 球形度的影响  
Fig.5 Effect of the density of grinding ball on the particle circularity of the superfine CL-20

### 3.5 研磨对 CL-20 晶型和热稳定性的影响

采用低密度球研磨时,CL-20 粒度均匀且球形度高,在球形超细 CL-20 的制备中,多采用低密度研磨

球,因此,选用低密度球更有代表性。采用低密度球研磨 CL-20 3h。研磨前后 CL-20 XRD 图谱如图 6 所示, DSC 热分析曲线如图 7 所示。

由图 6 可知,原料 CL-20 的晶型与文献[11-13]报道一致,为  $\epsilon$ -CL-20。研磨后的 CL-20 的衍射峰与原料几乎一致,说明物理研磨不会改变 CL-20 的晶型。

由图 7 可知,原料 CL-20 的分解峰温为 246.5 °C,采用低密度球研磨 3h 后的 CL-20 的分解峰温为 248.5 °C,分解峰温延缓了 2 °C,CL-20 研磨后的热稳定比研磨前的热稳定要好<sup>[14]</sup>。晶体的尺寸及缺陷分布对 CL-20 热分解过程有较大的影响,缺陷处是晶体的薄弱环节,缺陷的存在会促进 CL-20 的热分解,一般大尺寸的晶体的缺陷会比小尺寸多,CL-20 在研磨的同时伴随着细化,粒度不断减小,内部缺陷也变少,因此球形超细 CL-20 的热稳定比原料 CL-20 的稍好。

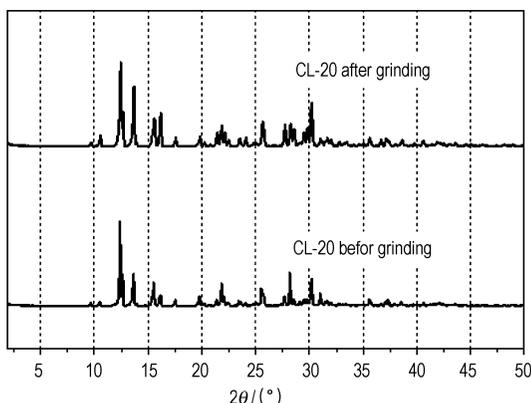


图 6 研磨前后 CL-20 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectra of CL-20 before and after grinding

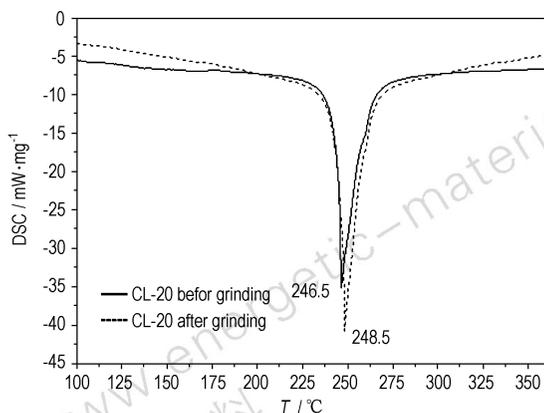


图 7 研磨前后 CL-20 的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of CL-20 before and after grinding with low-density balls

### 3.6 所得 CL-20 的机械感度

采用低密度研磨球制备不同球形度的超细

CL-20,研磨前后 CL-20 的机械感度见图 8。从图 8 可以看出,原料 CL-20 的球形度较低,撞击感度和摩擦感度都较高,经过研磨后,随着球形度的提高,所得 CL-20 的特性落高提高到 58 cm,摩擦爆炸概率降至 40%,撞击感度和摩擦感度显著降低。这是因为原料 CL-20 的晶形不规则,棱角较多,在受到撞击和摩擦作用时,棱角处表面能较高,优先形成活性中心,导致原料的撞击感度和摩擦感度较高。而研制后所得 CL-20 晶体表面圆滑,棱角较少,不易形成热点,机械感度较低。这与文献[15]报道的晶体形貌越规整,撞击和摩擦感度越低的规律一致。

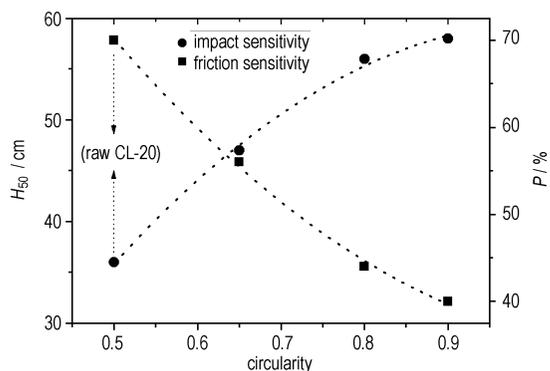


图 8 不同球形度 CL-20 的机械感度

Fig. 8 Mechanical sensitivity CL-20 with different circularity

## 4 结论

(1) 通过机械研磨制备了球形超细 CL-20 颗粒,采用低密度研磨球所得 CL-20 其特性落高为 58 cm,摩擦爆炸概率为 40%,机械感度显著降低;分解峰温为 248.5 °C,热稳定性好;晶型为  $\epsilon$ -型,与原料晶型保持不变。

(2) 低密度研磨球研磨效果好,所得超细 CL-20 颗粒球形度可达 0.9,并且粒度均匀,分布集中。

### 参考文献:

- [1] Simpson R L, Urtiev P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. *Propellant Explosives Pyrotechnics*, 1997, 22(5): 249-255.
- [2] 欧育湘,刘进全. 高能密度化合物[M]. 北京:国防工业出版社, 2005.
- [3] 黄辉. 颗粒级配技术及其在含能材料中的应用[J]. *含能材料*, 2001, 9(4): 161-164.
- [4] HUANG Hui. Particle grade technique and application on energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Han*

- neng Cailiao*), 2001, 9(4): 161–164.
- [4] 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 Bao-guo, CHEN Ya-fang, ZHANG Ying-lin, et al. Preparation characterization and performances of submicron-CL-20 [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2009, 29(5): 550–554.
- [5] 杨利, 王绍宗, 赵鹏娟, 等. 超细 CL-20 晶形控制技术研究[J]. 含能材料, 2008, 3: 254–257.  
YANG Li, WANG Shao-zong, ZHAO Peng-juan, et al. Morphology controlling technique for submicron CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 3: 254–257.
- [6] 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 Pei-yong, WANG Jing-yu, ZHENG Cheng-yang, et al. Preparation process of ultra-fine  $\varepsilon$ -HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(1): 38–41.
- [7] 胡立双, 胡双启. 超临界流体技术制备近球形 CL-20 的研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2010, 6(3): 80–83.  
HU Li-shuang, HU Shuang-qi. Study on application of the supercritical solution technology in preparation of ultra-fine and sphere CL-20 [J]. *Journal of safety Science and Technology*, 2010, 6(3): 80–83.
- [8] May L Chan. New Ingredients for non-polluting propellants [R], CA93555–6001 USA.
- [9] 付廷明, 杨毅, 李凤生. 球形超细 HMX 的制备[J]. 火炸药学报, 2002(2): 12–13.  
FU Ting-ming, YANG Yi, LI Feng-sheng. Preparation of HMX microsphere [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002(2): 12–13.
- [10] U. Teipel. Energetic Materials. [M]. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2005.
- [11] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(III) [J]. 含能材料, 1999, 7(2): 49–52.  
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Research progress of hexanitrohexaazaisowurtzifane (III) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(2): 49–52.
- [12] Foltz M F, Coon, C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzifane [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1994, 19: 19–22.
- [13] CHEN H X, CHEN S S, LI L J, et al. Quantitative determination of  $\varepsilon$ -phase in polymorphic HNIW using X-ray diffraction patterns [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2008, 33: 467–471.
- [14] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社. 2008.  
LIU Zi-ru. Thermal Analysis for Energetic Materials [M]. Bei Jing: National Defense Industry Press. 2008.
- [15] 郭学永, 姜夏冰, 于兰, 等. 粒径和晶形对  $\varepsilon$ -HNIW 感度的影响 [J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 29–33.  
GUO Xue-yong, JIANG Xia bing, YU Lan, et al. Effect of particle size and morphology on the sensitivity of  $\varepsilon$ -HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(1): 29–33.

## Preparation of Spherical Ultrafine CL-20 by Mechanical grinding

ZHANG Pu<sup>1</sup>, GUO Xue-yong<sup>1</sup>, ZHANG Jing-yuan<sup>1</sup>, WANG Zheng-hong<sup>2</sup>, LI Shi-wei<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Liaoning Qingyang Special Chemical Co. Ltd, Liaoyang 111002, China)

**Abstract:** The spherical superfine CL-20 were prepared using a physical grinding machine with three kinds of grinding balls, and the mechanism of the machine was introduced. The effects of the density of grinding balls and grinding time on the physical structures such as average particle size, particle size distribution and roundness and mechanical sensitivity of superfine CL-20 were studied. Results show the superfine CL-20 particles obtained with low-density grinding balls are spherical, and its mechanical sensitivity is significantly reduced, and its thermal stability is better than raw CL-20, and the polymorph remains  $\varepsilon$ -type. The high-density grinding balls can refine the materials well, while the smoothing effect of low-density grinding balls is better, and the particle-size distribution of superfine CL-20 is uniform and concentrated with roundness up to 0.9.

**Key words:** military chemistry; CL-20; spherical ultrafine; physical grinding; particle size distribution; roundness; mechanical sensitivity

**CLC number:** TJ55; TQ56

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.010