

文章编号: 1006-9941(2013)02-0235-04

CL-20 基直写炸药油墨的制备与表征

朱自强^{1,2}, 陈瑾², 谯志强², 黄兵², 杨光成², 聂福德²

(1. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 炸药油墨是直写微装药技术在微型机电系统(MEMS)引信安保装置应用的关键材料。采用球磨方法细化了六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)炸药, 结合聚乙烯醇(PVA)/水/乙基纤维素(EC)/异丙醇(IPA)的复合粘结剂体系, 获得了一种书写性能良好的炸药油墨复合物 ϵ -CL-20/PVA/H₂O/EC/IPA。扫描电子显微镜显示炸药油墨的最小线宽可达 80.2 μm , 无明显裂纹。红外光谱显示油墨中 CL-20 炸药在直写前后晶型保持不变。通过楔形狭缝装药炸痕法, 测得装药厚度为 0.54 mm 时, 炸药油墨复合物的爆轰临界尺寸为 0.36 mm。

关键词: 爆炸力学; 微型机电系统(MEMS)引信; 直写装药; 炸药油墨; 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 爆轰临界尺寸

中图分类号: TJ55; O389

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.016

1 引言

微机电系统(MEMS)引信安保装置中, 实现微量炸药的精确装药, 及正常起爆传爆, 是 MEMS 引信安保装置发展的一个难题^[1-3]。直写技术, 由快速原型技术领域发展而来, 可通过预先设计的图形数据驱动, 在基板表面实现材料的沉积、转移或处理^[4]。该技术在安全、可批量沉积以及精确图形化等方面的优势, 使其有望应用于 MEMS 器件的微装药^[5-6]。但直写装药的炸药油墨的要求极高, 包括固含量、力学强度、线宽、爆轰临界尺寸及感度等^[7]。

目前, 关于单质炸药和含粘结剂的混合炸药, 特别是挠性炸药的装药密度、装药粒度、粘结剂含量等, 对爆轰临界尺寸的影响报道较多, 有关炸药油墨爆轰临界尺寸的报道还很少。爆炸逻辑网络的研究表明^[8-12], 炸药爆轰临界尺寸随炸药粒度的减小而降低, 随装药密度的增加而降低, 随粘结剂含量的增加而略有增加。太安(PETN)炸药的临界直径较小, 但其热安定性很差, 已被美国军用弹药体系弃用。黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)常用, 却因较大的爆轰临界直径, 制约

了其在爆炸逻辑网络、MEMS 引信中的应用^[13]。常温常压下, ϵ 晶型的 CL-20 热力学稳定, 晶体密度高达 2.04 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 能量输出比 RDX、HMX 高 10% ~ 15%^[14], 其爆轰临界尺寸显著低于 RDX 和 HMX^[15], 因此有望用于爆炸逻辑网络或 MEMS 引信装药。但 ϵ -CL-20 容易受溶剂和温度影响而发生转晶^[16]。

本研究为降低 CL-20 基炸药油墨的爆轰临界尺寸, 采用球磨的方法得到细化 CL-20 颗粒。为防止晶型转变并保持合适的书写线宽, 选择聚乙烯醇(PVA)/H₂O/乙基纤维素(EC)/异丙醇(IPA)的复合粘结剂体系。将细化 CL-20 颗粒和粘结剂体系混合, 配制成炸药油墨复合物, 并通过微笔直写在硅片或铝板上。采用扫描电子显微镜(SEM)观察单一粘结剂体系和复合粘结剂体系对微观形貌和直写线宽的影响。采用红外光谱仪(FTIR)测试了复合粘结剂体系时炸药油墨中细化 CL-20 的晶型, 并利用楔形狭缝装药炸痕法测试了炸药油墨的爆轰临界尺寸。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: PVA, 分析纯, 平均聚合度 1788 \pm 50, 成都市科龙化工试剂厂; EC, 化学纯, 阿拉丁试剂公司; IPA, 分析纯, 成都长联化工试剂有限公司; ϵ -CL-20, 纯度大于 99.5%, 中国工程物理研究院化工材料研究所提供, 平均粒径 60 μm 。

仪器: TM-1000 型扫描电镜(日本); Nicolet-

收稿日期: 2012-09-11; 修回日期: 2013-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助(批准号: 11172276, 11002128)

作者简介: 朱自强(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事直写炸药油墨的研究。e-mail: zhuziqiang2080@126.com

通讯联系人: 聂福德(1969-), 男, 研究员, 主要从事含能材料的研究。e-mail: zgh-nfd@sohu.com

5700 型傅里叶红外光谱仪(美国)。

2.2 实验过程

2.2.1 样品制备

将粗颗粒 ϵ -CL-20(平均粒径 $60 \mu\text{m}$)按照质量比 $m(\text{H}_2\text{O}): m(\text{CL-20})=7: 2$ 比例,在转速 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下经过行星磨球磨 60 min ,在 45 kHz 条件下超声 10 min ,经离心和冷冻干燥,得到细化 CL-20。以细化 CL-20 为炸药成分,按表 1 所示炸药油墨复合物组成称取各组分,将其在 45 kHz 条件下超声 30 min ,混合分散均匀,配制成细化 CL-20 基炸药油墨 I、II 和 III。作为对比,以粗颗粒 ϵ -CL-20(记为 D-CL-20)为炸药成分,采用和炸药油墨 III 相同的组成和配比配制成 CL-20 基炸药油墨 III-2。利用微笔直写装置将炸药油墨直写在硅片和铝板上,自然干燥。

表 1 四种炸药油墨的组成

Table 1 Composition of four explosive inks

explosive ink	composition
I	CL-20/EC/IPA
II	CL-20/PVA/H ₂ O
III	CL-20 /PVA/H ₂ O/EC/IPA
III-2	D-CL-20 /PVA/H ₂ O/EC/IPA

Note: D-CL-20 represents coarse CL-20, CL-20 is fine CL-20 obtained by ball milling.

2.2.2 实验

采用 TM-1000 型扫描电镜表征炸药油墨 I ~ III 的微观形貌和书写线宽。采用溴化钾压片,用 Nicolet-5700 型傅里叶红外光谱仪表征细化后 CL-20 和炸药油墨 III 晶型。

参照文献[15],采用楔形狭缝装药炸痕法研究炸药油墨 III 的爆轰临界尺寸。楔形狭缝装药炸痕法是用两块相同规格的钢片在铝板上将炸药油墨围成一定厚度的狭长的楔形,从大端面起爆,以熄爆时该处钢片之间的距离来表示炸药油墨爆轰临界尺寸的方法。研究将炸药油墨 III 直写在两块厚度为 0.54 mm ,长度为 311.8 mm 的钢片之间,两块钢片围成狭长的三角形形状,钢片之间的距离为 $0 \sim 0.76 \text{ mm}$,钢片用胶水粘在铝板上。用 $8^\#$ 雷管在大端面处起爆,观察爆炸传播在何处停止,停止处钢片间的距离为爆轰临界尺寸。炸药油墨 III-2 的测试规格为两块钢片厚度为 1.94 mm ,长度为 500.0 mm ,钢片之间的距离为 $0 \sim 4.76 \text{ mm}$,测试方法同上。

3 结果与讨论

3.1 CL-20 基炸药油墨的 SEM 分析

细化 CL-20 的 SEM 照片如图 1 所示。从图 1 可以看出,细化 CL-20 颗粒粒径在 $1 \mu\text{m}$ 左右,粒径分布均匀,颗粒形貌不规则,没有明显的棱角,没有明显的团聚现象。可用于炸药油墨 I、II、III 的配制。

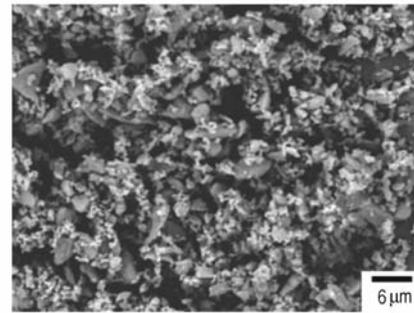


图 1 球磨细化后 CL-20 的 SEM 图

Fig. 1 SEM of fine CL-20 obtained with ball milling

采用扫描电镜观察炸药油墨 I ~ III 的表面形貌和书写线宽情况,结果如图 2 所示。图 2a 和图 2b 是炸药油墨 I 的直写结果,可以看出,CL-20 颗粒分布均匀,无空隙,直写线条表面平整致密,线条边缘整齐,但由于异丙醇具有良好的挥发性,直写过程中干燥时间较短,将堵塞微笔直写装置笔头,不利于书写工艺。从图 2c 和图 2d 中炸药油墨 II 的直写结果可以看出,CL-20 颗粒呈片状,形成疏松多孔状结构,但在直写过程中干燥时间较长,书写线宽大,不利于 MEMS 器件的封装和集成工艺。图 2e 和图 2f 是炸药油墨 III 的直写结果,可以看出,炸药油墨 III 表面 CL-20 颗粒紧密堆积,而且微笔直写得到的线条宽度更小,最小线宽达 $80.2 \mu\text{m}$,直写过程中干燥时间的长短可以通过调整粘结剂和溶剂的配比来控制。进一步观察炸药油墨 III 的内部分散情况以及和硅基板的接触,我们发现,炸药油墨 III 内部和表面都保持均匀分散,且炸药油墨 III 和基板接触良好,如图 2g 和图 2h 所示。由于炸药油墨 III 的溶剂和粘结剂体系具有更加良好的书写性能,本研究的后续测试都选用此体系进行。

3.2 CL-20 的晶型分析

常温常压下,CL-20 的四种晶型中只有 ϵ 晶型热稳定性最好,晶体密度最大(密度为 $2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),能量输出最高,最适合配制炸药油墨。为了鉴定炸药油墨中 CL-20 的晶型,用红外光谱仪对细化 CL-20 和

炸药油墨 III 进行分析,从 $1800 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 指纹识别区(见图 3)可以看出,细化 CL-20 和炸药油墨 III 在 740 cm^{-1} 附近均有中等强度的四重峰,这是 ϵ 晶型 CL-20 的特征峰,表明在炸药油墨 III 中 CL-20 保持 ϵ 晶型不变^[17]。这主要是因为,在所选定的 PVA/H₂O/EC/IPA 复合粘结剂体系中, ϵ -CL-20 以固体颗粒形式存在于炸药油墨中,不存在溶解后重结晶的问题。常温常压下,炸药油墨中的粘结剂和溶剂分子的极性作用也不足以使 CL-20 发生晶型改变。

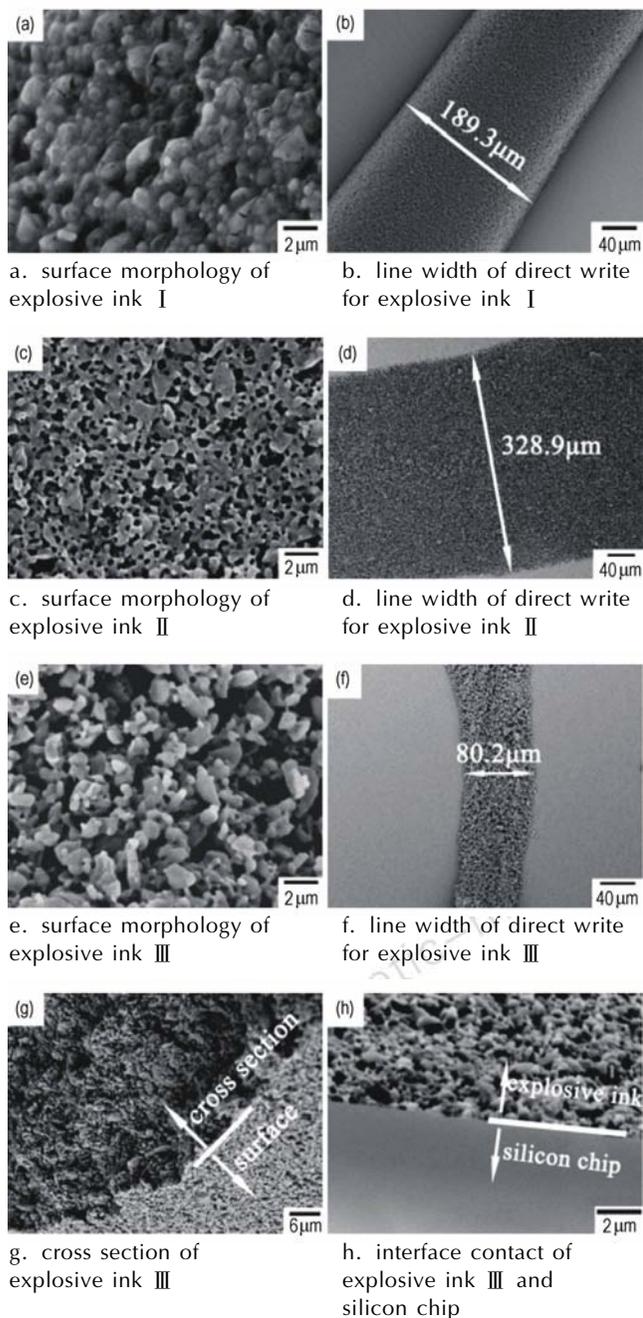


图 2 三种炸药油墨直写在硅片上的 SEM 图

Fig. 2 SEM of three direct write explosive inks on silicon

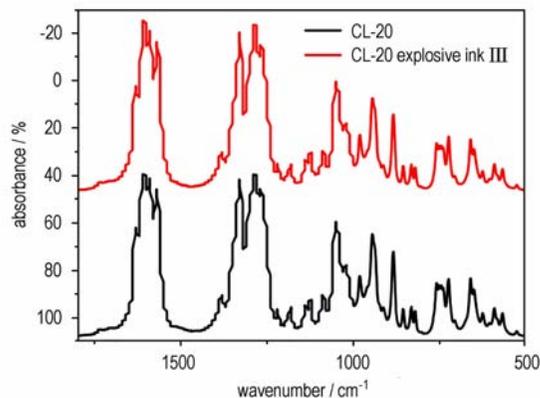


图 3 细化 CL-20 和炸药油墨 III 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of fine CL-20 and explosive ink III based fine CL-20

3.3 CL-20 基炸药油墨的爆轰临界尺寸

采用楔形狭缝装药炸痕法测试炸药油墨 III 和 III-2 的爆轰临界尺寸。测试结果表明,炸药油墨 III-2 在装药厚度为 1.94 mm 时爆轰临界尺寸为 1.27 mm,炸药油墨 III 在装药厚度为 0.54 mm 时爆轰临界尺寸则达到了 0.36 mm,其中炸药油墨 III 爆轰前后的对比如图 4a 和图 4b 所示,上述结果说明,随着炸药成分 CL-20 的细化,炸药油墨的爆轰临界尺寸有所降低。这可以解释为,炸药的颗粒愈细,爆轰反应进行得愈快,化学反应区内完成反应所经历的时间愈短,导致反应区宽度变窄,径向膨胀所引起的能量损失相对减小,爆轰更容易传播,从而爆轰临界尺寸减小^[18]。



图 4 细化 CL-20 基炸药油墨 III 的爆轰临界尺寸测试结果

Fig. 4 Critical size of detonation for explosive ink III

4 结 论

(1) 得到了一种以 PVA/H₂O/EC/IPA 为粘结分散体系的细化 CL-20 基直写炸药油墨,该油墨的书写线宽最小可达 $80.2 \mu\text{m}$,干燥时间适中,书写性能良好,在配制和直写过程中,炸药油墨中 CL-20 保持 ϵ 晶型不变。

(2) CL-20 颗粒经球磨细化处理后粒径在 $1 \mu\text{m}$

左右,形貌不规则,没有明显棱角,但也没有明显团聚,采用细化 CL-20 与复合粘结剂体系配制的炸药油墨微笔直写后,经楔形狭缝装药炸痕法在装药厚度为 0.54 mm 时测得爆轰临界尺寸为 0.36 mm,与粗颗粒 CL-20 基炸药油墨在装药厚度为 1.94 mm 时的爆轰临界尺寸 1.27 mm 相比显著降低。

参考文献:

- [1] Mohamed G. The MEMS handbook; design and fabrication[M]. New York: CRC Press, 2006.
- [2] Randall C. Navy Overview[C]//NDIA's 55th Annual Fuze Conference, China Lake; CA, 2011.
- [3] 冯鹏洲,朱继南,吴志亮. 美国典型 MEMS 引信安全保险装置分析[J]. 探测与控制学报, 2007, 29(5): 26-33. FENG Peng-zhou, ZHU Ji-nan, WU Zhi-liang. Analysis of US typical MEMS fuze safety & arming device[J]. *Journal of Detection & Control*, 2007, 29(5): 26-33.
- [4] 曹宇. 激光-微笔/微喷直写集成制造 MEMS 微结构关键技术研究[D]. 武汉:华中科技大学,2009. CAO Yu. Study on laser-micropen/microjet direct writing technology for integrated fabrication of MEMS micro-structures[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2009.
- [5] Hon K K B, Li L, Hutchings I M. Direct writing technology-advances and developments[J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2008, 57(2): 601-620.
- [6] Andrew I, Brian F, Anne P, et al. Inkjet printing of nanocomposite high-explosive materials[C]//14th International Detonation Symposium, Coeur d'Alene: Idaho, 2010.
- [7] Wilson B, Fuchs M, Gelak, et al. Direct write primary explosive for MEMS fuzeing[C]//53rd Annual NDIA Fuze Conference, China Lake, CA, 2009.
- [8] Price D, Erkman J O, Clairmont A R, et al. Explosives characterization of dinitrotoluene [J]. *Combustion and Flame*, 1970, 14(1): 145-148.
- [9] Moulard H, Kurt J W, Delicious A. The effect of RDX particle size on the shock sensitivity of cast PBX formulations[C]//8th Symposium(International) on Detonation. Albuquerque, 1985.
- [10] Bocksteiner G, wolfson M, Whelan D J. The critical diameter, detonation velocity and shock sensitivity of Australian-made, PBXW-115[R]. AR-008-944; 1994.
- [11] 王建华,刘玉存,刘登程,等. HNS 的临界厚度测试研究[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 146-148. WANG Jian-hua, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, et al. Critical thickness of HNS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 146-148.
- [12] 刘玉存,于国强,董国庆. 黑索金爆轰临界厚度的神经网络预测研究[J]. 兵工学报, 2010, 31(10): 1394-1397. LIU Yu-cun, YU Guo-qiang, DONG Guo-qing. Research on artificial neural network-based prediction model for the critical thickness of RDX[J]. *Acta Armamentarii*, 2010, 31(10): 1394-1397.
- [13] 吉利国,焦清介. 单输出爆炸逻辑网络研究[J]. 探测与控制学报, 1996, (3): 38-43. Ji Li-guo, JIAO Qing-jie. The research of explosion logical network with single output[J]. *Journal of Detection & Control*, 1996, 18(3): 38-43.
- [14] Nielsen A T. Caged polynitramine compound; US Patent, 5693794[P], 1997.
- [15] Brain E F, Amy W, Paula C, et al. Development, performance and use of direct write explosive inks[C]//14th International Detonation Symposium, Coeur d'Alene: Idaho, 2010.
- [16] 徐金江,孙杰,周克恩,等. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 248-255. XU Jin-jiang, SUN Jie, ZHOU Ke-en, et al. Review on polymorphic transformation in CL-20 recrystallization[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 248-255.
- [17] 李洪珍,周小清,王述存,等. HNIW 在乙酸乙酯-正庚烷溶剂体系中的结晶机制研究[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 30-34. LI Hong-zhen, ZHOU Xiao-qing, WANG Shu-cun, et al. Crystallization mechanism of ϵ -HNIW in ethyl acetate/n-heptane solution[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 30-34.
- [18] 张宝铎,张庆明,黄凤雷. 爆轰物理学[M]. 北京:兵器工业出版社, 2001. ZHANG Bao-ping, ZHANG Qing-ming, HUANG Feng-lei. Detonation physics[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2001.

Preparation and Characterization of Direct Write Explosive Ink Based on CL-20

ZHU Zi-qiang^{1,2}, CHEN Jin², QIAO Zhi-qiang², HUANG Bing², YANG Guang-cheng², NIE Fu-de²

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to study the direct write explosive charge methodology applied in micro electro mechanical system (MEMS) fuze security and insure devices, an explosive ink composite of direct write was developed with fine 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (ϵ -CL-20) and binder system of polyvinyl alcohol (PVA)/H₂O/ethyl cellulose (EC)/isopropyl alcohol (IPA), in which CL-20 was fined by ball milling. And its properties were characterized. Results show that the line width of direct write for the explosive ink is 80.2 μm with no obvious crack by scanning electron microscope (SEM). The crystal polymorph of CL-20 keeps the ϵ -polymorph before and after direct write by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The critical size of detonation is 0.36 mm with 0.54 mm loading thickness by wedge shaped charge test.

Key words: explosion mechanics; MEMS fuze; direct write explosive loading; explosive ink; 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20); critical size

CLC number: TJ55; O389

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.016