

超临界 GAS 的工艺条件对 CL-20 粒度和晶型的影响

陈亚芳¹, 王保国^{1,2}, 张景林¹, 高敏²

(1. 中北大学地下目标毁伤技术国防重点学科实验室, 山西 太原 030051;

2. 军械工程学院博士后工作站, 河北 石家庄 050003)

摘要:采用超临界气体抗溶剂(GAS)技术的半连续-静态工艺制备出平均粒径721.9 nm的亚微米级 ϵ 型六硝基六氮杂异戊烷(CL-20),探讨了工艺条件对CL-20粒度和晶型的影响,测试了CL-20细化前后的冲击波感和撞击感度。得到制备亚微米级 ϵ 型CL-20的最佳工艺条件为:压力平均升高速率4.0 MPa/min,溶液初始浓度8 g/100 mL,系统压力10.5 MPa,系统温度50℃。亚微米级 ϵ 型CL-20冲击波感度的隔板值降低58.6%,撞击感度的特性落高值提高84.1%。

关键词:材料科学;亚微米级CL-20;GAS;冲击波感度;撞击感度

中图分类号: TJ55; TQ564

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)03-0009-05

Influence of Supercritical Gas Anti-solvent Technological Conditions on Particle Size and Modes of Crystallization of CL-20

CHEN Ya-fang¹, WANG Bao-guo^{1,2}, ZHANG Jing-lin¹, GAO Min²

(1. State Key Laboratory of Deep Buried Target Damage, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Post Doctoral Working Station, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: The sub-micron ϵ -CL-20 with average particle size of 721.9 nm was prepared by gas anti-solvent(GAS) technique. Some of the technical conditions affecting the particle size and modes of crystallization of CL-20 were studied. Small scale gap test and impact sensitivity of sub-micron CL-20 and its raw material were tested. Optimized parameters of preparing the sub-micron ϵ -CL-20 are obtained: average pressure increase velocity 4.0 MPa/min, solution concentration 8.0 g/100 mL, system temperature 50℃ and system pressure 10.5 MPa. It can be found that its gap thickness is decreased 58.6% and its characteristic droop height is higher 84.1% than that of its raw materials.

Key words: material science; sub-micron CL-20; GAS; shock wave sensitivity; impact sensitivity

引言

超细CL-20,尤其是亚微米级、纳米级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,这对拓宽CL-20的应用范围、提高武器系统的性能具有重要意义。目前,超细CL-20的制备方法主要有机械研磨法、重结晶法、超临界流体技术、微乳液或乳液合成法、气流粉碎法等。R. Sivabalan等^[1]采用超声波辅助沉积法制备微米级CL-20。王培勇等^[2]以

乙酸乙酯为溶剂,石油醚为非溶剂,采用溶剂-非溶剂法,制备出微米级 ϵ 型CL-20。杨利等^[3]采用溶剂-非溶剂法,通过加入不同的晶形控制剂制备超细(微米级)CL-20,对晶形控制剂的种类和用量、加料方式等因素进行了研究。相关研究表明^[4],CL-20炸药的晶型(α 、 β 、 γ 、 ϵ)不同,其撞击感度有较大的差别,其中 ϵ 型的安全性最好,有可能满足现代武器对弹药的高安全性、高能量的要求。

本研究采用超临界气体抗溶剂(GAS)技术制备出亚微米级 ϵ 型CL-20,并对其制备工艺的影响因素进行了研究,为其更广泛的应用提供借鉴。

收稿日期:2010-01-21; 修回日期:2010-03-21

基金项目:兵器装备预先研究项目(HZY09020401-2);总装预研基金项目(9140A05090410BQ0404);中北大学自然科学基金项目(NUC2008-55)

作者简介:陈亚芳(1973—),女,讲师,硕士,从事超细含能材料制备及改性技术研究。

1 实 验

1.1 亚微米级 ϵ 型 CL-20 的制备和表征

向装有一定浓度 CL-20 的乙酸乙酯溶液的高压釜中通入高压 CO_2 , 达到规定的系统压力和系统温度后, 保压一段时间; 然后, 同时打开进气阀和出气阀, 调节进气速度和出气速度, 使高压釜内始终维持恒定的压力和温度, 达到规定的时间后, 关闭进气阀和出气阀, 再保压一段时间; 最后打开放气阀放气, 使高压釜的压力降到常压。在高压釜底部的烧蚀片上收集到超细 CL-20, 混合气体中的乙酸乙酯通过冷凝装置回收。

以蒸馏水为分散介质, 用美国布鲁克海文公司生产的 90Plus 型激光粒度分析仪按文献^[5]条件对亚微米级 ϵ 型 CL-20 进行粒度测试。

晶体晶型的鉴别采用美国热电公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR), 由中国兵器工业传爆药性能检测中心进行。

1.2 感度测试

根据 GJB2178. 1A-2005《传爆药安全性试验方法 第一部分 小隔板试验》^[6], 对超细化前后的 CL-20 样品分别进行冲击波感度测试。

按照 GJB772A-97《炸药试验方法》方法 601. 3 撞击感度 12 型工具法^[7]对细化前后 CL-20 分别进行撞击感度测试。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件的初步选择

2.1.1 系统温度对 CL-20 粒径和晶型的影响

为考察系统温度变化对 CL-20 粒度的影响, 在系统压力为 8.5 MPa、炸药溶液质量浓度为 0.5 g/6 mL、压力平均上升速率为 1.5 MPa/min、保压时间为 10 min、二次通气时间 5 min、通气速率为 10 kg/h、压力平均下降速率为 1.8 MPa/min 时测试了系统温度对粒度 D 的影响, 结果见图 1。

从图 1 可以看出, 在一定的温度范围内, CL-20 粒径随系统温度的升高而减小。分析认为温度对 CL-20 粒径大小存在两方面的影响: 一方面温度升高促进了溶剂与超临界 CO_2 间的传质过程, 有助于高过饱和度的建立, 生成较小的粒子, 且由于温度升高, 使得液体相密度降低, 从而使实验过程中所能达到的过饱和度增加, 最终得到平均粒径较小的 CL-20; 另一方面, 温度升高导致 CO_2 密度减小, 对溶剂

的溶解能力下降, 过饱和度减小, 生成较大的粒子, 而且温度较高时溶液中分子运动加速也会造成晶粒增大。这两个方面的协调作用决定生成粒子的大小^[8]。本研究中系统温度以 50 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。

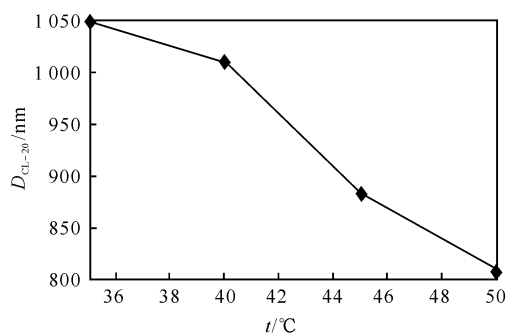


图 1 系统温度对 CL-20 粒径的影响

Fig. 1 Effect of the system temperature on the particle size of CL-20

图 2 为温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 系统压力为 8.5 MPa、CL-20 溶液质量浓度 0.5 g/6 mL、压力平均上升速率 1.5 MPa/min、保压时间为 10 min、二次通气时间 5 min、通气速率为 10 kg/h、压力平均下降速率为 1.8 MPa/min 时 CL-20 的 FT-IR 图。

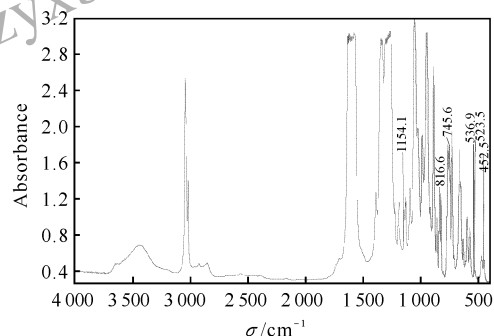


图 2 50 $^{\circ}\text{C}$ 时 CL-20 的 FT-IR 图

Fig. 2 The FT-IR spectrum of CL-20 prepared at 50 $^{\circ}\text{C}$

从图 2 可以看出, 在 3100~3000 cm^{-1} 有一组双峰, 且一组双峰中高波数的吸收较强; 在 740 cm^{-1} 附近有一组中等强度的四重峰, 具有 ϵ 晶型 CL-20 的特征峰, 可以认定 CL-20 为 ϵ 晶型。 ϵ 晶型 CL-20 在 735~738 cm^{-1} 有一四重峰的吸收, 这四重峰靠得很近, 强度相差无几, 对其他晶型掺杂引起的强度和峰形的变化非常敏感, 可以以此来鉴别 ϵ 晶型中是否混有其他晶型的 CL-20^[9-10]。

研究表明, 影响 CL-20 炸药晶型的主要影响因素有温度、溶剂、非溶剂的性质^[9-10]。室温下在无晶种时, 当以乙酸乙酯、丙酮为溶剂, 采用非极性溶剂环己烷、石油醚、甲苯、异辛烷等均可使 CL-20 以 ϵ 型结晶出来。 ϵ 和 γ 晶型存在一个相互转变的临

界温度为 $(64\pm 1)^\circ\text{C}$,低于此温度时, ϵ 型的生长占主要优势,如果有足够的平衡时间, γ 型可以完全转变为 ϵ 型。

从CL-20的晶体结构看, α 、 γ 型属于非对称,而 ϵ 、 β 型属于对称,其晶体结构稳定、自由能低。自溶液析出形成新相过程中,CL-20的分子同样经历由运动自由度大到受约束、在晶体中位置固定的过程,同时,也是CL-20释放多余自由能形成稳定构型 ϵ 型的过程。由于非溶剂为 CO_2 ,不阻碍CL-20分子的稳定化,因而得到 ϵ 型的CL-20晶体。

由于 ϵ 和 γ 晶型转变的临界温度是 $(64\pm 1)^\circ\text{C}$,低于此温度时, ϵ 型的生长占主要优势。因此,只要控制整个操作过程中系统温度不超过 50°C ,就可以稳定得到亚微米级 ϵ 型CL-20。

2.1.2 系统压力对CL-20粒径的影响

图3为温度为 40°C 、CL-20溶液质量浓度为 $0.5\text{ g}/6\text{ mL}$ 、压力平均上升速率为 $1.5\text{ MPa}/\text{min}$ 、保压时间为 10 min 、二次通气时间为 5 min 、通气速率为 $10\text{ kg}/\text{h}$ 、压力平均下降速率为 $1.8\text{ MPa}/\text{min}$ 时,考察了系统压力变化对CL-20炸药粒径的影响,结果见图3。

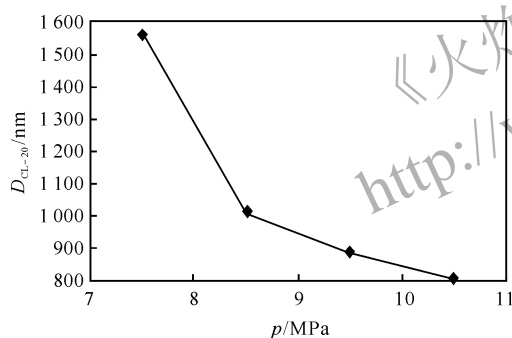


图3 系统压力对CL-20炸药粒径的影响

Fig. 3 Effect of the system pressure on the particle size of CL-20

由图3可以看出,在相同实验条件下,随系统压力提高,CL-20的粒径明显减小,但当系统压力超过 8.5 MPa 后,减小的程度没有开始时明显。这是由于在 7.5 MPa 时 CO_2 存在气液平衡;而在 8.5 MPa 以上时,气液界面消失, CO_2 与乙酸乙酯完全混溶,不存在传质的界面阻力,因此传质速率较快;另外,在 7.5 MPa 时晶体是在液相中成核和生长,因此有足够的生长时间,得到较大的晶体颗粒;但当压力超过 8.5 MPa 时为超临界相,其溶解度要小于液相中的溶解度,所得晶体的粒径较小。因此,在传质速率和溶解度的双重影响下, 8.5 MPa 以上时易得到极大的过饱和度,得到较小粒径的CL-20微粒。因此,当系统压力大于 8.5 MPa 时,压力的提高对粒度的影

响就较小。

2.1.3 压力平均升高速率对CL-20粒径和晶型的影响

考察了压力平均升高速率分别为 1.1 、 1.5 、 2.3 和 $4.0\text{ MPa}/\text{min}$ 4种情况下CL-20炸药的粒径大小。图4为系统温度为 40°C 、CL-20溶液质量浓度为 $0.5\text{ g}/6\text{ mL}$ 、系统压力 8.5 MPa 、保压时间为 10 min 、二次通气时间为 5 min 、通气速率为 $10\text{ kg}/\text{h}$ 、压力平均下降速率为 $1.8\text{ MPa}/\text{min}$ 时平均升压速率对CL-20炸药粒径的影响。

从图4可以看出,CL-20的细化过程中,在相同条件下,平均压力升高速率大(进气速率高),所得产品粒径均减小。进气速率对GAS过程的影响,本质上是压力升高引起的液相湍动强度和过饱和度对其的影响,也就是说,平均压力升高速率越大,瞬间达到的过饱和度大,提高了各种机理的成核速率和数量,平均粒径越小^[11]。

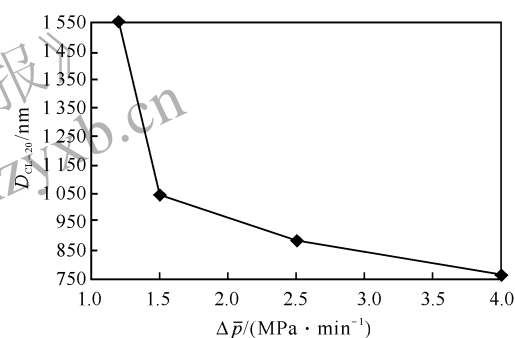


图4 压力平均升高速率对CL-20炸药粒径的影响

Fig. 4 Effect of the average pressure increase velocity on the particle size of CL-20

在平均压力升高速率较小(低进气速率)下,溶液的过饱和度较低,结晶成核机理主要是初级非均相成核和不太剧烈的二次成核,而且成核的数量不太多,晶核生成后往往有较长的生长时间,导致结晶样品的平均粒径较大。本研究确定压力平均升高速率 $4\text{ MPa}/\text{min}$ 为宜。

图5为温度为 40°C ,系统压力为 8.5 MPa 、CL-20溶液浓度为 $0.5\text{ g}/6\text{ mL}$ 、压力平均上升速率为 $4.0\text{ MPa}/\text{min}$ 、保压时间为 10 min 、二次通气时间为 5 min 、通气速率为 $10\text{ kg}/\text{h}$ 、压力平均下降速率为 $1.8\text{ MPa}/\text{min}$ 时CL-20的FT-IR图。

从图5可以看出,在 $3100\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收区域内,有一组双峰,且一组双峰中高波数的吸收较强;在 740 cm^{-1} 附近有一组中等强度的四重峰,具有 ϵ 晶型CL-20的特征峰,可以认定CL-20为 ϵ 晶型。

分析认为,平均压力升高速率(进气速率)对炸

药晶型的影响主要是通过系统温度来影响炸药的晶型。根据GAS过程的特点,高的平均压力升高速率,可导致液体的膨胀速度加快,膨胀后过饱和度就大,沉析结晶的炸药颗粒就越小。同时由于产生很大的过饱和度,有大量的晶核生成,由于结晶过程是放热过程,有可能使系统温度升高,导致过饱和度下降,使成核速率下降。

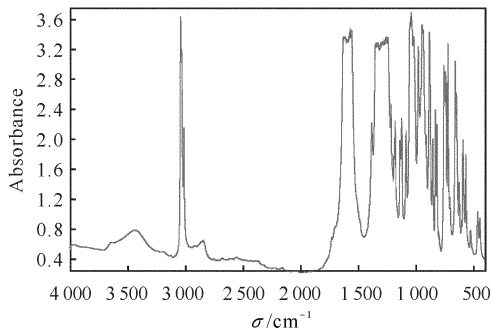


图 5 平均压力上升速率为 4.0 MPa/min 时 CL-20 的 FT-IR 图

Fig. 5 The FT-IR spectrum of CL-20 prepared at its average pressure increase velocity of 4.0 MPa/min

由流体的热力学参数 p 、 V 、 T 的关系可知,当流体压缩时,系统的温度会升高^[12]。系统温度升高到一定($64 \pm 1^\circ\text{C}$)时,会使 CL-20 从 ϵ 型转化为 γ 型。因此,在条件允许的情况下,适当增加平均压力升高速率,既能满足 CL-20 炸药粒径的要求,又能使 CL-20 的晶型控制为 ϵ 型。

2.1.4 CL-20 溶液初始质量浓度对 CL-20 粒径的影响

图 6 为系统温度为 40°C 、系统压力 8.5 MPa、保压时间为 10 min、二次通气时间 5 min、通气速率为 10 kg/h、压力平均下降速率为 1.8 MPa/min 时溶液质量浓度对 CL-20 炸药粒径大小的影响。

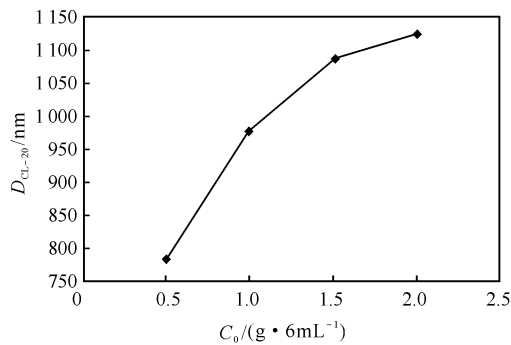


图 6 溶液初始浓度对 CL-20 炸药粒径的影响

Fig. 6 Effect of the solution concentration on the particle size of CL-20

从图 6 中可以看出,初始质量浓度下降,CL-20 的粒度越小,反之则颗粒变大。分析认为,对于一定

质量浓度的溶液,当高压釜内的压力升高至一定值后溶液中产生大量晶体时的压力,称为阈值压力 (P_{th}),与之相对应的浓度称为阈值膨胀度 (φ_{TH})。GAS 重结晶过程溶液的实际膨胀度需大于所对应溶液的 φ_{TH} 值以获得较细、较均匀的颗粒。在超临界 CO_2 -GAS 沉析炸药过程中,当溶液浓度增加时,所需的成核阈压力下降^[11],也就是说,引起成核所需要的压力下降,这主要是由于当初始浓度降低时,溶液只有进一步膨胀才能形成一定的过饱和度,可使溶质析出。

2.2 亚微米级 ϵ 型 CL-20 工艺条件的确定

通过试验最终确定制备亚微米级 ϵ 型 CL-20 的较佳工艺条件为:压力平均上升速率 4.0 MPa/min, CL-20 溶液初始浓度 8g/100mL,系统压力 10.5 MPa,系统温度 50°C 。

试验结果表明,影响 CL-20 粒径的因素大小顺序为压力平均上升速率、CL-20 溶液初始浓度、系统温度、终点压力。而压力平均上升速率在较大程度上决定着 CL-20 的粒径和晶型。

2.3 冲击波感度和撞击感度

表 1 为细化前后 CL-20 的撞击感度和冲击波感度测试结果。

表 3 细化前后 CL-20 的撞击感度和冲击波感度

Table 3 Impact sensitivity and shock wave sensitivity of CL-20 before and after refinement

样品	H_{50}/cm	标准差	X_R/cm	标准差
原料 CL-20	16.4	0.03	19.1	0.16
亚微米级 ϵ 型 CL-20	30.2	0.02	7.9	0.12

从表 1 中可以看出,细化后 CL-20 的特性落高值 H_{50} 提高 13.8 cm,比原料 CL-20 提高 84.1%。撞击安全性比原料有了很大程度的提高。从表 1 还可以看出,细化后 CL-20 冲击波感度的有机玻璃隔板值降低了 11.2 cm,比原料降低 58.6%,冲击波安全性有了很大程度的提高。

3 结 论

(1) 采用超临界 GAS 技术的半连续-静态工艺制备出平均粒径 721.9 nm 的亚微米级 ϵ 型 CL-20,在制备亚微米级 ϵ 型 CL-20 过程中,影响其粒度大小的主要因素为:压力平均上升速率、CL-20 溶液初始浓度、系统温度、终点压力。影响 CL-20 晶型的主要因素是系统温度和压力平均上升速率。而压力平均上升速率在较大程度上决定着 CL-20 的粒径和晶型。

(2) 制备亚微米级 ϵ 型 CL-20 最佳工艺条件

是:压力平均上升速率4.0MPa/min,CL-20溶液初始质量浓度8g/100mL,系统压力10.5MPa,系统温度50℃,保压时间为10min,二次通气时间5min,通气速率为10kg/h,压力平均下降速率为1.8MPa/min。

(3)与原料CL-20相比,亚微米级 ϵ 型CL-20,冲击波感度隔板值降低58.6%,特性落高提高84.1%。

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, A139:199-203.
- [2] 王培勇,王晶禹,郑成阳,等.超细 ϵ -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 ϵ -HNIW [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008,31(1):38-41.
- [3] 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 sub-micron CL-20 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008(3):254-257.
- [4] 欧育湘,王财,潘则林,等.六硝基六氮杂异戊兹烷的感度[J].含能材料,1999(3):100-102.
Ou Yu-xiang, WANG Cai, PAN Ze-lin, et al. sensitivity of HNIW [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 1999(3):100-102.
- [5] 唐卫平,高军林.超细炸药粉体粒度测试条件的优化[J].火炸药学报,2008,31(1):45-47.
TANG Wei-ping, GAO Jun-lin. The optimum of test condition on particle size of ultra-fine explosive powder [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008,31(1):45-47.
- [6] GJB2178-2005.传爆药安全性试验[S].北京:国防科工委军标出版发行部,2005.
GJB2178-94. Safety test of booster explosive [S]. Beijing: National Defense Science Technology Industry Board Military Standard Publishing and Issuance Depart, 2005.
- [7] GJB772A-1997.炸药试验方法[S].北京:国防科工委军标出版发行部,1997.
GJB2178-94. Explosive test method [S]. Beijing: National Defense Science Technology Industry Board Military Standard Publishing and Issuance Depart, 1997.
- [8] 张克从,张乐惠.晶体生长[M].北京:科学出版社,1980.
- [9] 刘进全,欧育湘,金韶华,等.溶剂及温度对 ϵ -CL-20晶型及热稳定性的影响[J].火炸药学报,2005,28(2):56-59.
LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, JIN Shao-hua, et al. The influences of solvents and temperature on polymorphs and thermal stability of ϵ -HNIW [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(2):56-59.
- [10] 金韶华,雷向东,欧育湘,等.溶剂性质对六硝基六氮杂异伍兹烷晶型的作用[J].兵工学报,2005(6):743-745.
JIN Shao-hua, LEI Xiang-dong, OU Yu-xiang, et al. Influence of anti-solvent property on the modes of crystallization of HNIW [J]. Acta Armamentarii, 2005 (6):743-745.
- [11] 蔡建国,周展云,邓修.超临界CO₂-GAS重结晶HMX过程温度对晶体形貌的影响[J].火炸药学报,2000,23(4):42-44.
CAI Jian-guo, ZHOU Zhan-yun, DENG Xiu. The effect of temperature on morphology of HMX in the processes of supercritical carbon dioxide anti-solvent recrystallization [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000,23(4):42-44.