超细CL-20的可控批量制备及降感技术

梁　力[1],常志鹏[1],张正金[1],陈建发[2],郭效德[1]
(1.南京理工大学 国家特种超细粉体中心,江苏 南京210094;2.上海新力动力设备研究所,上海200125)

摘　要: 为了批量制备低感度超细六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),用作固体推进剂的高能添加剂,以氧化锆球(0.8 mm或0.3 mm)为研磨介质,采用HLG-05型粉碎设备制备了两种超细类球形CL-20。用激光粒度仪、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(Raman)对CL-20样品进行了相应的表征;用差示扫描量热(DSC)研究了样品的热分解性能;测试了样品的撞击、摩擦和静电火花感度。结果表明:制备的微米级和亚微米级CL-20平均粒径分别为3.43 μm和320 nm,表面光滑,类球形;其晶型不变,无质杂峰;超细CL-20的分解峰温稍有下降,活化能降低,其静电火花感度略有提高,但撞击感度分别降低了24.6%和108.4%,摩擦感度下降了8%和20%;机械感度降低效果明显,在高能固体推进剂中有较大的应用前景。

关键词: 超细CL-20; 机械粉碎; 批量制备; 降感机理
中图分类号: TJ 55　　**文献标志码:** A　　**DOI:** 10.19328/j.cnki.1006-1630.2020.04.020

Controllable Batch Preparation and Desensitization Technology of Superfine CL-20

LIANG Li[1], CHANG Zhipeng[1], ZHANG Zhengjin[1], CHEN Jianfa[2], GUO Xiaode[1]
(1.National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China; 2.Shanghai Xinli Power Equipment Research Institute, Shanghai 200125, China)

Abstract: In order to prepare low sensitivity superfine hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) in batches as a high-energy additive for solid propellants, two kinds of spherical superfine CL-20 are prepared by using the HLG-05 comminution equipment with zirconia balls (0.8 mm or 0.3 mm) as the grinding medium. The CL-20 samples are characterized by laser particle size analyzer, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), and Raman spectroscopy. Their thermal decomposition properties are investigated by differential scanning calorimetry (DSC), and their impact, friction, and electrostatic spark sensitivity are tested. The results show that the average particle sizes of micron and submicron CL-20 particles are 3.43 μm and 320 nm, respectively, and the surfaces are smooth and spheroidal. The crystal form is unchanged, and no impurity peaks are found. After refinement, the decomposition peak temperature of CL-20 decreases slightly, the activation energy decreases, while the electrostatic spark sensitivity slightly increases. The impact sensitivity of refined micron and submicron CL-20 decreases by 24.6% and 108.4%, respectively, and the friction sensitivity decreases by 8% and 20%, respectively. The mechanical sensitivity reduction effect is obvious. Therefore, superfine CL-20 has a great application prospect in high-energy solid propellants.

Key words: superfine CL-20; mechanical comminution; batch preparation; desensitization mechanism

0　引言

作为迄今为止能量最高的单质硝胺炸药,CL-20自20世纪80年代成功合成以来一直备受含能材料领域的关注。CL-20相比于环三次甲基三硝胺(RDX)和环四亚甲基四硝胺(HMX)具有更高的生成焓(ΔH_f=418.68 kJ·mol^{-1})、密度(2.044 g·cm^{-3})

收稿日期: 2018-07-12; **修回日期:** 2018-08-09
基金项目: 上海航天创新基金资助项目(SAST2016101);装备预研专项项目(995-14021001040203)
作者简介: 梁　力(1993—),男,博士研究生,主要研究方向为含能材料先进制备。
通信作者: 郭效德(1968—),男,博士,研究员,主要研究方向为含能材料改性、制备及工程化。

和分子质量。其爆轰性能比 HMX 高 14%～20%，这也使 CL-20 在高能混合炸药、高能发射药和高能推进剂中具有十分诱人的应用前景。在航空航天领域，将其引入到固体推进剂中，取代或部分取代传统氧化剂高氯酸铵（AP），可以减少 AP 燃烧产生的二次烟问题，降低推进剂的特征信号，提高推进剂的能量水平，实现高能低特征信号的目的。但是工业生产的 CL-20 原料感度较高，容易在储存、运输和使用过程中发生危险，限制了这种高能材料的实际应用。近年来，研究者们采用了一些物理及化学方法来降低 CL-20 感度。例如 YANG 等[1]将三聚氰胺-甲醛树脂作为改性剂，包覆 CL-20 形成微胶囊结构，添加 3% 的树脂使 CL-20 的特性落高（H_{50}）提升超过了 2 倍。王新全等[2]采用含能材料 NQ 通过喷雾结晶工艺制备成 NQ 包覆的 CL-20 复合含能微球，其撞击感度也大大降低。也有一些研究者将 DNT、TNT、NQ、HMX[3-6]等与 CL-20 共晶，共晶后炸药颗粒的机械感度也有一定的降低。但主要适用于实验室小批量制备，制备过程中需要消耗大量有机溶剂，对环境和实验人员都会造成一定的影响。其他材料的引入，也势必会牺牲了一部分炸药的能量，降低了 CL-20 的做功效果。大量研究表明，硝胺炸药的机械感度随着炸药粒径的减小而降低[7-10]，同时颗粒的球形化也会降低其感度[11]。机械球磨法是一种合适的制备方法，通过介质球的撞击、剪切和摩擦作用，将炸药颗粒细化并打磨光滑，这个过程中无需有毒溶剂及其他降感材料，就能批量化制备超细低感度含能材料。

本文采用机械球磨法，通过改变研磨介质的粒度，批量制备了亚微米级和微米级两种规格的 CL-20。该方法简单可靠，相比于改变研磨介质密度[12]，有更大的调节空间（介质粒度可调），并可通过介质粒径与工艺参数的匹配，获取多种粒度的细化产品，适合工业放大与生产。本文还对超细 CL-20 的形貌结构、粒度分布、热性能及感度特性做了表征，讨论了降感机理，可为 CL-20 粒径的选择以及在武器型号中的使用提供参考。

1　实验

1.1　试剂与仪器

原料 CL-20，d_{50}=28.44 μm，辽宁庆阳特种化工有限公司；去离子水，电导率≤2 μS·cm^{-1}；乙醇，国药集团化学试剂有限公司。

南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心研制的 HLG-05 型粉碎设备（配备 0.3 mm 和 0.8 mm 两种规格的氧化锆研磨介质）；Malvern、Mastesizer 2000 微米激光粒度仪；Malvern、Zetasizer Nano ZS90 纳米激光粒度仪；S-4800Ⅱ型冷场发射扫描电子显微镜，日本日立；Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪；Thermo Nicolet iS-10 型傅里叶红外光谱仪；HORIBA Aramis 拉曼光谱仪；TA-Q600 同步热分析仪，升温速率 5～25 ℃·min^{-1}，N_2气氛围。

1.2　超细 CL-20 的制备

实验分别采用 0.3 mm 和 0.8 mm 两种规格的氧化锆球作为研磨介质，从而获得不同粒度的细化产品。具体过程如下：将 500 g 工业级 CL-20 用去离子水配置成一定浓度的浆料，然后将浆料置于物料缸中，添加 5%～10% 的乙醇作为消泡剂，物料缸外通低温冷却水，使体系温度低于 50 ℃，确保研磨过程的安全性。在研磨过程中，每循环 5 次取一组样，每组样在 3 个固定的位置各取一次，用激光粒度仪测量粒度分布，三次误差均小于 10% 认为粒度数据可靠。经过一段时间的研磨后，将 CL-20 浆料放出。自然沉降一段时间，除去上清液使含水量在 20%～30% 后置于冷冻干燥机中干燥，干燥后的样品即是分散良好的超细 CL-20。

2　实验结果与讨论

2.1　粒径分布

用微米激光粒度仪测试了工业 CL-20 和细化后微米级 CL-20 的粒度分布，用纳米激光粒度仪测试了亚微米 CL-20 的粒度分布如图 1 所示。由图可知，工业原料 CL-20 的中值粒径 d_{50}为 28.44 μm，粒度分布较宽，大多集中在 10～70 μm，有些细碎的颗粒处于亚微米范围。经 0.8 mm 球研磨后，粒径集中在 1～10 μm，d_{50}为 3.43 μm。而经过 0.3 mm 球研磨一定时间后，d_{50}为 320nm，可以将粒度控制在亚微米区域，其粒度分布更加集中。粒度分布数据说明了可以通过研磨介质的粒径来控制产物的粒径，这也为批量化制备不同粒度的 CL-20 提供了可行性。

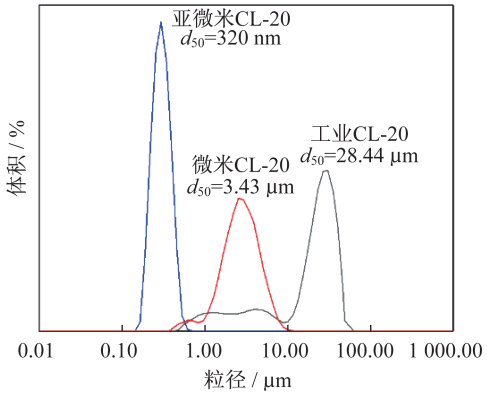


图 1 CL-20 的粒度分布

Fig.1 Particle size distribution of CL-20

由于CL-20浆料在研磨腔内是定向流动的,其研磨时间和循环次数成正比。通过对一定循环次数的CL-20浆料取样,如图2所示,从图中可以看出平均粒径d_{50}先剧烈减小,后基本不变。这是因为大颗粒的CL-20在研磨过程中受到撞击、剪切和摩擦力的作用,很容易破碎成细小颗粒。而研磨介质球在堆积时,球与球之间有一定间隙,不能达到完全的密实状态,如图3所示,细颗粒在介质间隙处受到的作用力较小,因此,对材料的细化程度有一定的极限。研磨介质越大,球与球之间构成的间隙也越大,其最终细化颗粒的粒径会更大。同时,当CL-20细化到一定程度时,粒度减小所需能耗成倍增加,研磨效率大大降低[12]。所以选择合适的介质粒径以及研磨时间是细化效果与效能的重要保证。

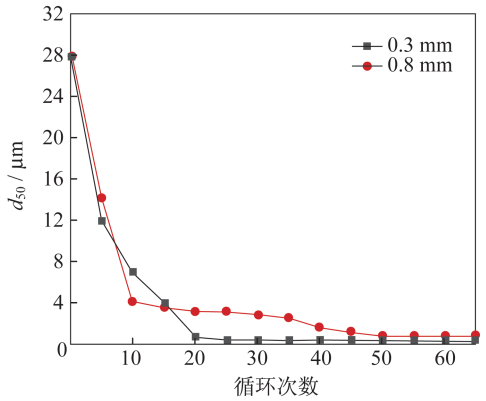


图 2 CL-20 粒径随研磨循环次数的变化曲线(0.3 mm 和 0.8 mm 两种研磨介质)

Fig.2 Particle size curves of CL-20 with the number of grinding cycle times (two grinding media of 0.3 mm and 0.8 mm)

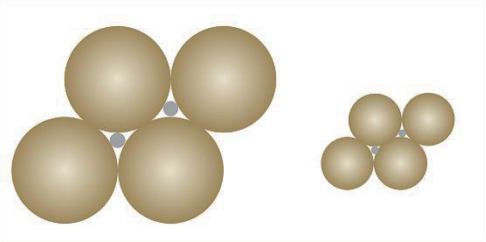
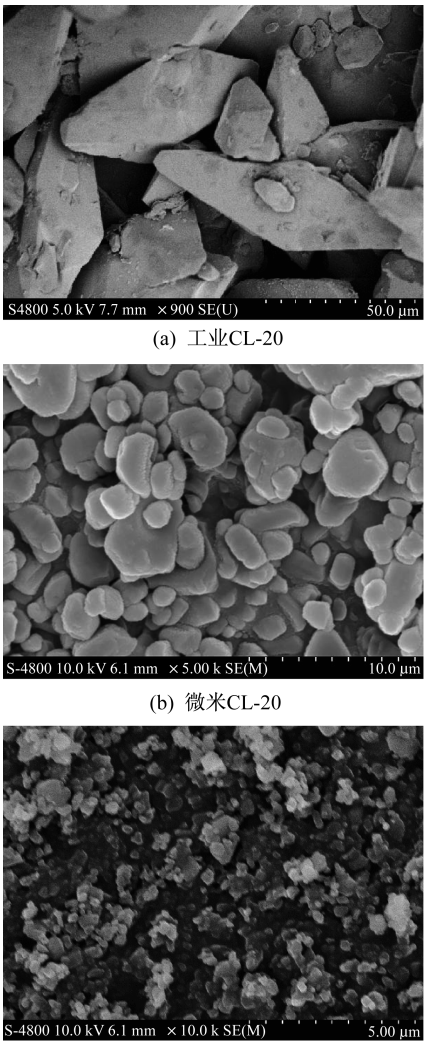


图 3 研磨介质堆积与球面间隙示意图

Fig.3 Schematic diagram of grinding media accumulation and spherical clearance

2.2 颗粒大小和形貌

分别对工业CL-20、细化的微米CL-20和亚微米CL-20做扫描电子显微镜(SEM),其表征如图4所示。



(a) 工业CL-20

(b) 微米CL-20

(c) 亚微米CL-20

图 4 CL-20 样品的 SEM 图片

Fig.4 SEM images of CL-20 samples

从图 4 中可以看出，工业原料 CL-20 成纺锤状，中间夹杂着很多细碎的颗粒。经过细化后，微米 CL-20 颗粒表面已经比较光滑，粒度差异也比较小，与粒度仪测试的粒度分布基本一致。亚微米 CL-20 的球形度更高，是因为随着颗粒的细化程度增高，大颗粒上一些不对称的结构继续破碎，形成三维空间更加对称的小颗粒，且表面被打磨光滑。此外，继续破碎所需的能量增加，粒径下限受到限制，造成了亚微米 CL-20 粒度分布更窄。

2.3　晶型与纯度

对 3 种 CL-20 样品进行 X 射线衍射（XRD）表征，如图 5 所示。从图中可以看出，工业级、微米级和亚微米级 CL-20 的衍射峰位置完全一致，说明了经球磨细化后，CL-20 的晶型没有发生变化。相比于工业原料 CL-20，微米和亚微米 CL-20 的衍射峰出现了一定程度的宽化，这是晶粒尺寸的减小造成的。同时，细化后 CL-20 的衍射峰的相对强度降低，是因为一些晶面在细化时被破坏，晶体的结晶品质下降[13]。

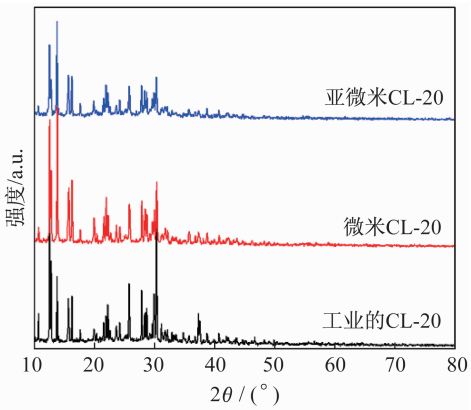


图 5　CL-20 样品的 XRD 测试

Fig.5　XRD patterns of CL-20 samples

红外光谱和拉曼光谱都可以反映物质的结构信息，常用于物质的定性表征。红外光谱对极性基团吸收的谱带强烈，而拉曼光谱适合没有极性的对称基团或分子，例如 C—C 键是红外光谱的一个重要补充。红外光谱和拉曼光谱如图 6 所示。由图可见，3 种 CL-20 样品的红外吸收峰、拉曼散射峰的峰形和峰位是完全一致的，其物质结构没有发生变化。在谱图中也没有发现水和乙醇的溶剂峰，说明通过冷冻干燥技术，可以完全去除溶剂，保证超细 CL-20 的纯度。

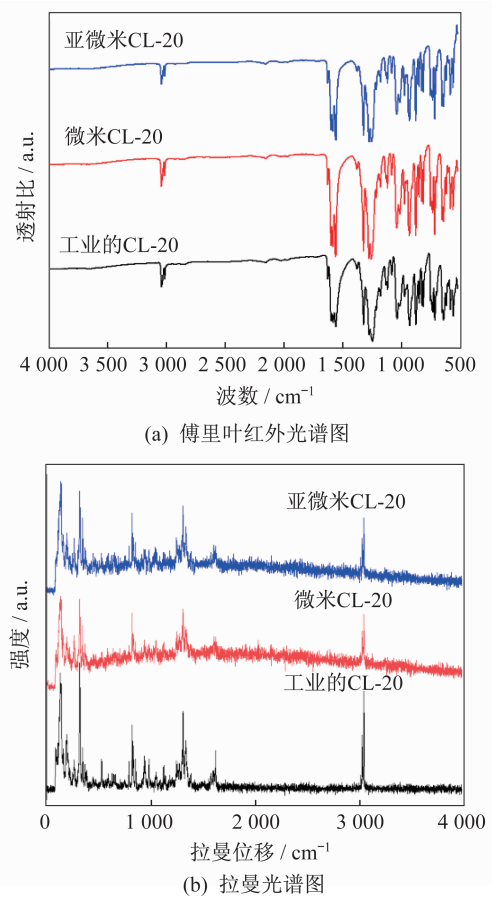


图 6　CL-20 样品的傅里叶红外光谱和拉曼光谱图

Fig.6　Fourier transform infrared spectra and Raman spectra of CL-20 samples

2.4　热性能分析

对工业级和细化后的微米级、亚微米级 CL-20 样品进行差示扫描量热（DSC）分析，根据 5、10、15、20 和 25 ℃·min^{-1}升温速率与放热峰的关系，通过最小二乘法拟合计算出 CL-20 样品的表观活化能，比较细化后 CL-20 的热性能差异。

如图 7 所示，对于同种样品，随着升温速率的升高，CL-20 的放热峰往高温方向偏移。这是因为在测试过程中，样品对温度有一定的滞后性。当升温速度过快，样品的实际温度没有达到仪器的设定温度，因此，放热峰体现为往高温方向移动。而在同一升温速率下，放热峰随着样品粒径的减小向低温方向偏移。这是由于随着 CL-20 颗粒粒径的减小，其表面能更高，也就是说处于颗粒表面的分子有更强的振动和更高的能量，大量的高能分子对 CL-20

的分解起了积极作用,宏观表现为放热峰提前[14]。同时,CL-20颗粒是热的不良导体,在颗粒细化后,比表面增加,热传导增强,也会促使其放热峰提前。

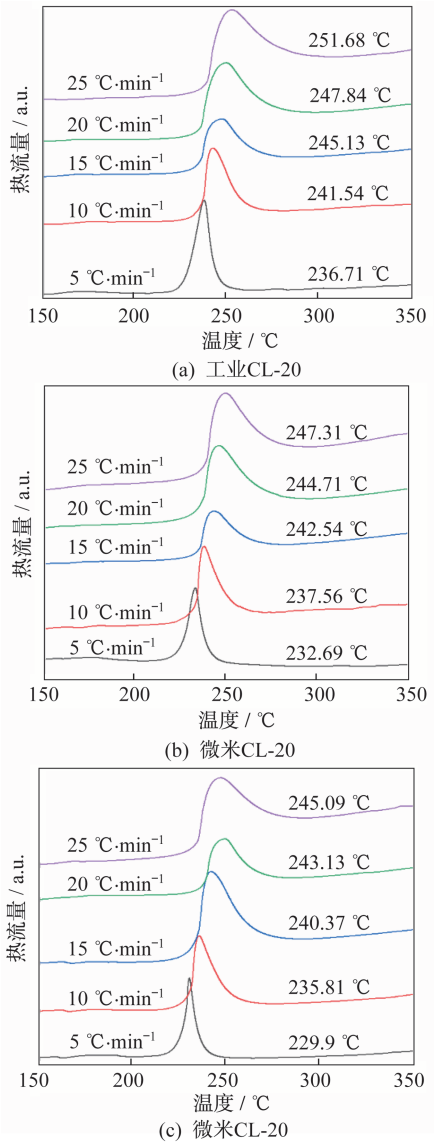


图 7 CL-20样品的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of CL-20 samples

根据图7中3种CL-20样品升温速率与放热峰的相关数据,计算其活化能数据:

$$\ln\left(\frac{T_P^s}{\beta}\right)=A\frac{E_a}{RT_P}+C \tag{1}$$

式中:T_P为DSC曲线的分解峰温度,K;β为升温速率,℃·min^{-1};R为气体常数,取8.314 J·(K·mol)$^{-1}$;C、A和s为常数。

本文采用Starink方法计算,即s=1.8,A=(1.007 0~1.2)×10^{-5} E_a。以1 000/T_P为横坐标,ln($T_P^{1.8}/\beta$)为纵坐标,对斜率的拟合可计算出表观活化能E_a的数值,具体结果如图8所示。由图可知,工业原料CL-20的表观活化能为234.06 kJ·mol^{-1},细化后微米和亚微米CL-20的表观活化能分别为227.91 kJ·mol^{-1}和216.87 kJ·mol^{-1}。这说明球磨细化后CL-20的热稳定性是有所降低的,这与前面的分析一致。

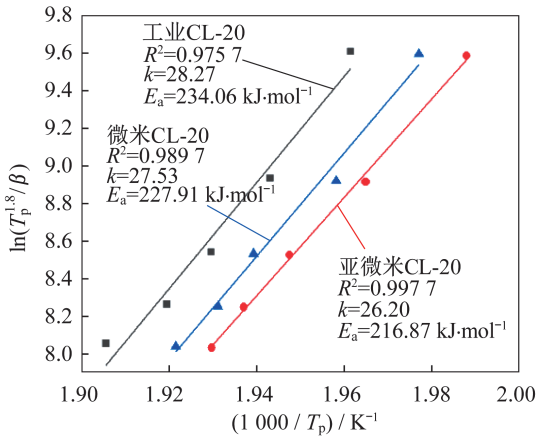


图 8 CL-20样品活化能计算曲线

Fig.8 Activation energy curves of CL-20 samples

2.5 感度测试

根据GJB 772A—1997中的方法601.2和方法602.1,分别测试了工业原料CL-20、细化后微米CL-20、亚微米CL-20的撞击感度和摩擦感度,测试结果见表1和表2。

表 1 CL-20样品撞击感度测试结果

Tab.1 Impact sensitivity results of CL-20 samples

CL-20样品	撞击感度(2.5 kg落锤)	
	$\overline{H}_{50}$/cm	降感程度/%
工业CL-20	14.2	—
微米CL-20	17.7	↓24.6
亚微米CL-20	29.6	↓108.4

表 2 CL-20样品摩擦感度测试结果

Tab.2 Friction sensitivity results of CL-20 samples

CL-20样品	摩擦感度(2.45 MPa,80°)	
	$\overline{P}$/%	降感程度/%
工业CL-20	92	—
微米CL-20	84	↓8
亚微米CL-20	72	↓20

从表 1 可以看出，相对于工业原料 CL-20，经过细化的微米 CL-20 撞击感度有一定降低，降感幅度为 24.6%。亚微米的 CL-20 特性落高为 29.6 cm，降感幅度达到了 108.4%。这说明通过机械研磨，可以制备出低撞击感度的超细 CL-20。

从表 2 来看，在 2.45 MPa、80°摆角条件下，工业 CL-20 的爆炸概率为 92%。细化后微米 CL-20 的爆炸概率降低了 8%，而亚微米 CL-20 的爆炸概率降低了 20%。摩擦感度的降低也意味着超细 CL-20 在储存、运输和使用的过程中，因振动摩擦而产生燃爆事故的可能性会大大降低。所以超细化处理也为工业 CL-20 的应用和列装提供了一条途径。

依照 GJB 5891.27—2006 第 27 部分《静电火花感度试验》测试了 3 种 CL-20 的静电火花感度。根据 50% 发火电压和电容的大小，可以计算出 50% 发火能量，见表 3。从表 3 数据中可以看出，细化后微米 CL-20 和亚微米 CL-20 的静电火花感度的发火电压和发火能量都有一定程度的减小，说明细化后 CL-20 的静电火花感度升高。

表 3　CL-20 样品静电火花感度测试结果

Tab. 3　Electrostatic spark sensitivity results of CL-20 samples

CL-20 样品	静电火花感度（0.22 μF 电容，串联电阻 100 kΩ）	
	50% 发火电压/kV	50% 发火能量/J
工业 CL-20	3.52	1.36
微米 CL-20	3.33	1.22
亚微米 CL-20	3.18	1.11

造成超细 CL-20 静电火花感度升高的原因主要有两点：1）活化能的影响。活化能是影响药剂静电感度的主要因素。通过上文的热分析可以看出，细化的 CL-20 表观活化能有一定的降低，因此，其临界发火能量减小，更容易被点燃，静电火花感度提高。2）比表面积的影响。超细 CL-20 的热传导效率提高，增加了电火花传导至 CL-20 的能量，使其更容易被点燃。同时炸药的燃烧速率与比表面积成正比，比表面积越大，燃烧速度越快[15]。超细 CL-20 相对工业 CL-20 的比表面积增加，因此，一旦引燃更容易燃烧。

但是，超细 CL-20 的静电火花感度相对于工业 CL-20 的增幅低于 20%，且在实际使用时没有试验测试条件这么苛刻（水分含量极低），因此，超细化的 CL-20 基本可以满足实际使用的需求。

2.6　降感机理的探讨

炸药的热点理论已被国内外学者普遍接受，成为解释炸药在外界机械力作用发生爆炸的重要方法。因此，本文也根据热点理论，探讨超细 CL-20 撞击感度和摩擦感度降低的原因。

一般认为，对于外界的撞击作用，热点的产生主要是由炸药内部孔穴的崩塌、颗粒塑性变形以及炸药颗粒之间的摩擦造成的。炸药在受到撞击时，内部的孔穴受到强烈压缩，粘塑功对孔穴中的气体绝热压缩，形成局部热点，当热点作用时间高于 10^{-7} s，温度在 300～600 ℃就可能会发生燃爆。工业 CL-20 晶体内部有部分缺陷，更容易在外界机械力作用下产生热点。同时，在外界撞击作用下，大颗粒的 CL-20 更容易发生塑性变形甚至破碎，这个过程吸收相当的能量。而将炸药细化到微米级甚至纳米级时，颗粒内部缺陷大大减少，发生塑性变形和破碎需要的能量成倍提高，且颗粒表面光滑，摩擦系数减小，不利于热点的形成和延续。因此，超细 CL-20 的撞击感度会降低。相对于亚微米 CL-20，细化后微米 CL-20 的感度降低较少，一方面是因为微米颗粒还有发生塑性变形和破碎的能力，另一方面是由于微米 CL-20 没有亚微米 CL-20 的球形度高，虽然表面平滑，但是形貌的各向异性明显，运动摩擦阻力较大。一般而言，对于微纳米材料，粒径越小，比表面积越大，其活性越高，而本研究发现，亚微米 CL-20 的降感效果优于微米 CL-20，这两结论看似矛盾，实则并不冲突。根据上述非等温热力学对表观活化能计算，亚微米 CL-20 的活性高于微米 CL-20，更容易发生化学反应，但是前者晶体内部缺陷和表面棱角较少，在机械外力作用下，热点产生可能性较小，加之比表面积大，增加了外力在晶体表面的扩散，减少了外界能量的累积。因此，由外界刺激而引发爆轰反应的概率要大大减小，亚微米 CL-20 活性高，但没有有效的引发，总体来说感度依然是降低的。宋小兰等[16]在研究 RDX 粒度对安全性能影响，以及肖春等[17]研究 HMX 粒度对机械感度的影响时得到了类似的结论。

除了炸药自身的敏感性以外，炸药颗粒之间的相互作用是影响其摩擦感度的重要因素。炸药相互摩擦产生热点，其局部温升[18]为

$$\Delta T = \frac{\mu W v}{4aJ} \frac{1}{K_1 + K_2} \tag{2}$$

式中:μ为摩擦系数;W为作用在摩擦表面的载荷;v为相对运动速度;a为接触面的半径;K_1和K_2分别为两接触表面的传热系数;J为热功当量。

由式(2)可知,摩擦表面的载荷相对运动速度,两接触表面的传热系数一般是定值,炸药局部温升主要与炸药的摩擦系数和接触面积有关。CL-20在细化后表面更加光滑,因此,摩擦系数μ是降低的。同时,细化后CL-20的比表面积更大,炸药与接触面的接触面积更大,所以相对接触半径a是增大的。这个结果致使炸药在摩擦力作用下局部温升ΔT降低,产生热点的可能性降低。亚微米CL-20比微米CL-20摩擦系数更低,接触面半径更大,所以摩擦感度下降更多。

3 结束语

采用HLG-05型粉碎设备,批量化制备出了d_{50}为3.43 μm和320 nm的两种超细CL-20。其形貌规整,晶型保持不变,纯度高。相比于工业CL-20,超细CL-20的热稳定性略有下降,表观活化能降低,静电火花感度有一定提高。但超细CL-20的机械感度下降,撞击感度下降尤为明显,且亚微米CL-20降感效果高于微米CL-20。超细CL-20感度的降低归因于颗粒内部缺陷的减少,表面光滑度提高和塑性变形程度降低。超细化降感技术不仅可用于CL-20降感,对推进剂中其他组分,如AP、RDX等同样适用,甚至利用此技术可以开展不同含能材料之间的复合或共晶研究,进一步拓展高敏感含能材料的应用领域,为高能低感度推进剂的研究和制备提供技术基础。后续我们将采用更多粒径和种类的研磨介质,进一步研究介质和工艺参数的匹配关系,完善高敏感含能材料超细化制备规律。

参考文献

[1] YANG Z, DING L, WU P, et al. Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 268: 60-66.

[2] 王新全,边红莉,张锡铭,等.CL-20/NQ复合含能微球的制备及其表征[J].科学技术与工程,2018,18(1):234-239.

[3] LIU K, ZHANG G, LUAN J, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT [J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1110: 91-96.

[4] LI H, SHU Y, GAO S, et al. Easy methods to study the smart energetic TNT/CL-20 co-crystal [J]. Journal of Molecular Modeling, 2013, 19(11): 4909-4917.

[5] GAO H, DU P, KE X, et al. A novel method to prepare nano-sized CL-20/NQ co-crystal: vacuum freeze drying [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2017, 42(8): 889-895.

[6] BOLTON O, SIMKE L R, PAGORIA P F, et al. High power explosive with good sensitivity: a 2: 1 cocrystal of CL-20: HMX [J]. Crystal Growth and Design, 2012, 12(9): 4311-4314.

[7] 田文慧,何中其,彭金华,等.水下法测试微纳米RDX的冲击波感度[J].火炸药学报,2013,36(4):29-32.

[8] 刘杰,曾江保,李青,等.机械粉碎法制备纳米HMX及其机械感度研究[J].火炸药学报,2012,35(6):12-14.

[9] 姬文苏,曹宏安,赵东华,等.湿法粉碎制备纳米RDX安全性分析与性能表征[J].中国安全生产科学技术,2016,12(3):26-29.

[10] BAYAT Y, MOUSAVI S H, BAYAT F, et al. Preparation nano sized HMX by using ultrasonic waves [J]. Nanomaterials: Applications and Properties, 2011 (2): 322-327.

[11] BIAN K, ALARID L, ROSENBERG D, et al. Surfactant assisted self-assembly and synthesis of highly uniform spherical CL-20 microparticles [J]. MRS Advances, 2018, 3(41): 2421-2427.

[12] 张朴,郭学永,张静元,等.机械研磨制备球形超细CL-20[J].含能材料,2013,21(6):738-742.

[13] KHAKBIZ M, AKHLAGHI F. Synthesis and structural characterization of Al-B4C nano-composite powders by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 479(1/2): 334-341.

[14] ZHANG C, PENG Q, WANG L, et al. Thermal sensitivity of HMX crystals and HMX-based explosives treated under various conditions [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2010, 35(6): 561-566.

[15] 周得才,吕春玲,耿孝恒,等.粒度对硝铵类炸药静电火花感度的影响[J].山西化工,2011,31(1):18-20.

[16] 宋小兰,李凤生,张景林,等.粒度和形貌及粒度分布对RDX安全和热分解性能的影响[J].固体火箭技术,2008,31(2):168-172.

[17] 肖春,祝青,谢琥,等.湿法研磨制备改性HMX及其机械感度研究[J].火炸药学报,2017,40(1):21-24.

[18] 张宝平,张庆明,黄风雷.爆轰物理学[M].北京:兵器工业出版社,2006:424-425.