

doi: 10.3969/j.issn.1001-8352.2017.06.001

PBX 炸药共振声混合实验研究 II^{*}

马 宁 陈 松 张 哲 蒋浩龙 孙晓朋 秦 能
西安近代化学研究所(陕西西安 710065)

[摘 要] 通过共振声混合实验样机,对固含量为 90% 的 PBX 炸药进行了共振声混合的均匀性实验研究和机理分析,实验量级为 300 g。实验结果表明,振动强度是影响 PBX 炸药混合的重要因素,振动强度过小或过大都不能实现被混物料内部的质量交换,并且在混合的不同阶段,由于物料性状不同,所需要的最佳振动强度也不同,90% 固含量的 PBX 炸药所需的最佳振动强度在 30~55 左右,最佳混合方式是在一定范围内采用交变振动强度进行混合。

[关键词] PBX 炸药;共振声混合;高固含量

[分类号] TJ06; TJ450

Experimental Study on Resonance Acoustic Mixing of PBX Explosive II

MA Ning, CHEN Song, ZHANG Zhe, JIANG Haolong, SUN Xiaopeng, QIN Neng
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Experimental study and mechanism analysis on the uniformity of resonance acoustic mixing (RAM) of PBX explosive with 90% solid mass fraction was conducted by RAM experimental prototype at a sample scale of 300 g. Experimental results show that the vibration intensity is an important factor determining the effectiveness of PBX explosive mixing, and a vibration intensity too higher or too lower will not enable the mass transfer in the mixed materials. Moreover, various optimal mixing intensity is needed due to the difference in mixing stage and in the properties of materials mixed. For PBX explosive with 90% solid mass fraction, the optimal vibration intensity is around 30-55. Alternate vibration intensity in a certain range is the optimal mixing strategy for highly solid content PBX explosive.

[KEYWORDS] PBX explosive; resonance acoustic mixing (RAM); highly solid content

引言

混合是实现物质质量和能量交换的基础,其主要作用机理是对流、扩散、剪切。对于高黏态材料,由于黏滞力的影响,其混合过程形成的流体主要为层流,对流和扩散混合作用相对较弱。而且这种层流一般出现在运动零部件(如立式捏合机桨叶、螺杆捏合元件)的附近,离桨叶稍微远些地方的物料仍然可能是静止的,这样就很难造成物料在混合设备内的循环流动,即在设备内会有死区存在。在这种情况下,不能靠增加速度(转速)的方法来提高运动零部件的混合循环流量,因为被混物料的黏度很高,转速过高可能会在被混物料中形成沟流,而周围

流体变为死区,只能通过桨叶刃尖与桨叶或容器壁之间的剪切作用促进质量交换。

基于高黏态材料的混合需求,立式捏合机应运而生。立式捏合机应用于我国火炸药制造已有 60 年历史。然而,随着火炸药的发展,火炸药材料出现了一些新的特征,如微纳米含能材料的应用^[1]、新型敏感含能材料 CL-20、二硝酰胺铵(ADN)的应用^[2]、更高固含量材料(固含量高达 92%)的应用等,都对火炸药混合的功能性和安全性提出更高的要求。立式捏合机混合技术由于其机械剪切的原理以及机械组合间隙所限,不能同时兼顾最佳混合尺度和混合安全性。基于此,美国于 2007 年开发了一款适用于更广物料范围的共振声混合技术,利用振动和声的耦合作用,实现整场的无桨快速混合,具有

* 收稿日期: 2017-05-14

基金项目: “十三五”国防科技工业基础产品创新计划火炸药专项

作者简介: 马宁(1987-)男,硕士,工程师,主要从事火炸药特种工艺设备的研究。E-mail: marknumber1@sina.com

通信作者: 陈松(1982-)男,硕士,副研究员,主要从事火炸药配方及工艺的研究。E-mail: 13359219465@189.cn

混合效率高、安全性好、成本低、能够实现原位混合的特点。

2012 年,美国在 China Lake 军事基地用共振声混合技术进行高能炸药和推进剂的混合实验,发现相比较传统捏合机混合工艺,其混合均匀性更好,能够满足炸药和推进剂的性能要求^[3];同时,对其工艺安全性进行研究,发现混合过程中物料内部产生的静电和热量均小于传统捏合工艺^[4-5],从测量数据和实验现象初步证明了共振声技术用于混合的可行性。西安近代化学研究所开展了 PBX 炸药的共振声混合实验研究,证明了该技术在固含量 86% 的 PBX 炸药中应用的可行性^[6]。共振声混合技术不但能够用于火炸药的混合,还被证明在含能材料共晶,如 CL-20/RDX 共晶方面具有安全性更高、工艺放大可行性更好的优势^[7-8]。

基于共振声混合技术在火炸药混合领域的应用优势,笔者以自主研发的共振声混合设备为基础,进行固含量为 90% 的 PBX 炸药混合实验,重点研究混合现象、混合效果,并探讨混合机理。

1 实验

1.1 材料及设备

RDX 国营 805 厂;铝粉,平均粒径 29 μm ,鞍钢实业微细铝粉有限公司;端羟基聚丁二烯 (HTPB),Ⅲ型,无锡瑞德凯化工科技有限公司;己二酸二辛酯 (DOA),塑化剂,爱敬油化株式会社(韩国)。配方为 $m(\text{RDX}) : m(\text{铝}) : m(\text{HTPB}) : m(\text{DOA}) = 50 : 40 : x : y$,上述材料总质量为 300 g,按一定质量分数进行混合,其中固体组分 RDX、铝质量分数之和为 90%。

一代共振声混合实验样机和二代共振声混合实验样机,西安近代化学研究所;ICP-AES 电感耦合等离子体发射光谱仪,725SE,美国安捷伦公司;加速度传感器,3097A1,美国 Dytran 公司。

1.2 实验方法

为了研究振动强度对不同混合阶段物料的作用特性,使用一代和二代两个实验样机进行实验。各样机所能达到的最大振动强度随负载的不同而变化。振动的强度 D 定义为无量纲参数:

$$D = (2\pi f)^2 \frac{A}{g} \quad (1)$$

式中: A 为振幅, m ; f 为振动频率, Hz ; g 为重力加速度 9.8 m/s^2 。

从文献[6]的实验可以看出, PBX 炸药混合过

程静电积累量很小,因此,采用内径 40 mm、内高 105 mm 的有机玻璃混合容器,以便观察物料内部的运动形态。称取 RDX、铝粉、HTPB、DOA,依次加入混合容器中。为了避免 HTPB、DOA 黏结在容器壁面,加入 RDX 和铝粉后,在固料上方人为处理一个凹陷区域,将 HTPB 加入该凹陷区域,然后在 HTPB 上方滴加 DOA。为了避免混合过程中铝粉飞扬,对上层的液料和铝粉进行手工预混,然后将整个混合筒置于 200 g 量级共振声混合实验机上,混合 10 min,振动频率为 60 ~ 63 Hz(通过在共振频率附近小范围调节振动频率来改变振动强度),振动强度范围约为 10 ~ 42。然后将被混物料移至 2 kg 量级样机上,继续混合 10 min,振动频率为 60 ~ 63 Hz,振动强度范围约为 30 ~ 70。

2 结果与讨论

2.1 混合工艺

图 1 为实验过程中能代表物料状态变化的典型图片。

实验初期,通过调节频率控制振动强度为 10 左右,此时在容器最底部的 RDX 翻腾到物料最上层,并与预混物料进行混合,如图 1(a) ~ 图 1(c) 所示。当 RDX 主体分散到被混物料后,将频率调节到系统共振频率附近,振动强度达到最大(约 42),此时物料发生较为剧烈的混合,如图 1(d) ~ 图 1(f) 所示。实验发现,随着混合的进行,初步混合的物料开始分层,底层黏结在混合容器底面上几乎保持静止不动,上层物料发生剧烈的缠结混合。分析原因为振动强度过小,不足以使容器内 300 g 物料同时发生混合。为此,将被混物料移至 2 kg 量级样机上继续混合,在该混合条件下,此样机所能达到的最大振动强度为 70。当振动强度保持在 70 时,发现被混物料迅速形成一柱状(与装填比有关,装填比大则一般为柱状,装填比小则一般为球状),发生类似刚性的旋转运动,如图 1(g) 所示。为此,降低振动强度,当振动强度降低到一定值(在 55 左右)时,物料整体发生较为剧烈的缠结运动,此振动强度正好介于物料发生分层或静止的小振动强度与物料发生整体旋转的大振动强度之间。图 1(h) 为物料混合后的最终状态。

从工艺过程的混合现象来看,共振声混合的强度(振动强度)与被混物料状态有明显的耦合关系。混合强度太小,无法使被混物料产生宏观混合,此时微观混合也就无法发挥作用;混合强度过大,被混物

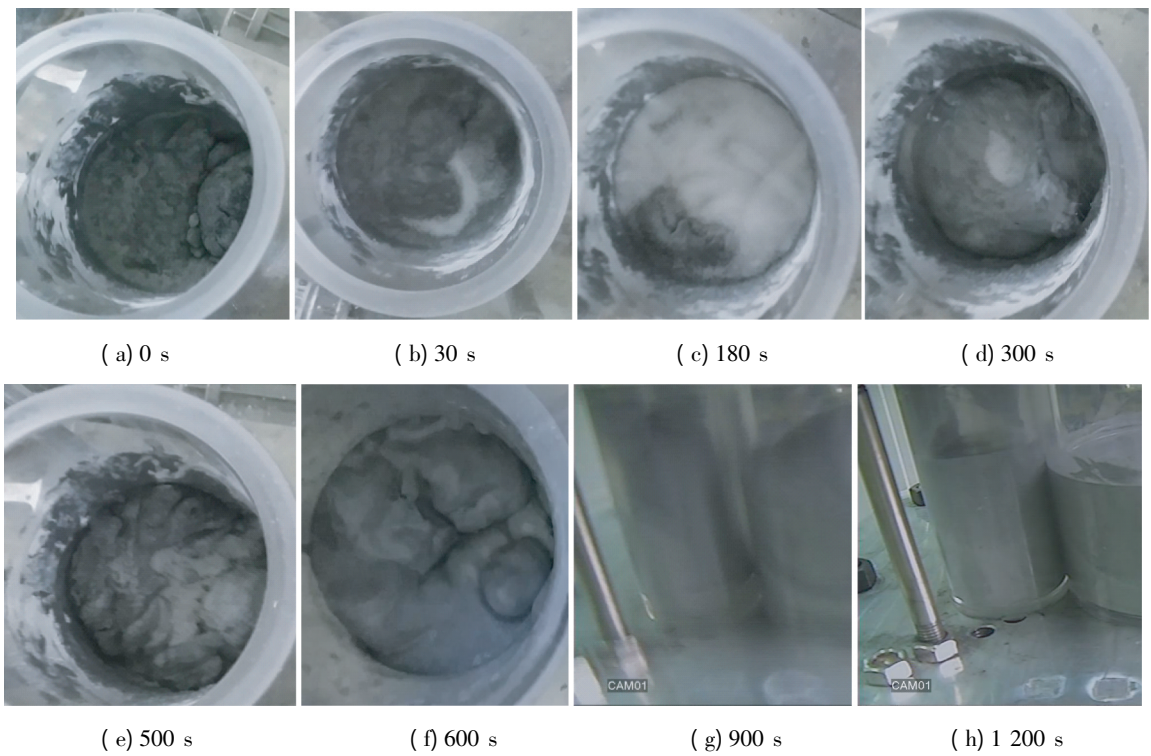


图 1 固含量 90% 的 PBX 炸药混合状态随时间的变化

Fig. 1 Mixing effects of PBX explosive with 90% solid mass fraction as a function of time

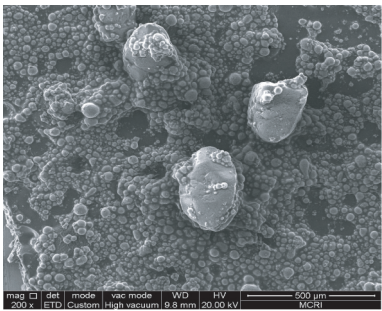
料又可能发生整体运动,缺少内部的质量交换。初步分析原因,认为是不同振动强度条件下物料黏性和弹性之间的相互转化,当混合强度较小时,黏性作用占主导,需要克服物料的黏滞力强化混合;混合强度过大时,弹性作用占主导,物料发生整体运动。因此,共振声混合的关键之一是控制混合强度在合适的范围内,克服物料的黏性作用而又不至于使弹性作用占主导地位,最好是在一定范围内采取交变振动强度进行混合。

2.2 混合效果

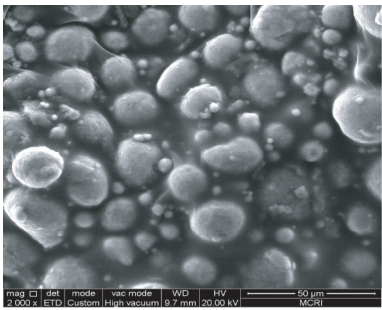
在相同工艺条件下进行两次平行实验。每次实验取样 20 份,进行铝元素质量分数测定。取样点分别选在被混物料的上表面、中心偏上层和中心偏下层,避免对容器壁面、底部等可能存在未发生混合残料的区域进行取样,每个取样点所取样品质量为 2 g 左右。

图 2 为实验后取样电镜扫描图。从图 2(a) 可以看出,实验后大量铝粉颗粒分布在 RDX 颗粒周围,将 RDX 颗粒隔离;从图 2(b) 可以看出,铝粉颗粒之间填充有呈膜状的 HTPB 和 DOA 混合物,铝粉颗粒之间基本没有聚集现象,分布较为均匀。

SEM 图仅仅在定性层面上为混合效果的评价提供直观参考。为了能够给出定量的混合效果评价依据,对所取样品进行化学成分分析。



(a) 200 倍



(b) 2 000 倍

图 2 混合实验后所取样品的电镜扫描图

Fig. 2 SEM images of sample after mixing experiment

称取一定量样品于玻璃烧杯中,加入 10 mL 盐酸,电炉加热溶解。将溶液定容,分取一定体积于锥形瓶中,加入过量 EDTA 和 2 滴二甲酚橙,加氨水至

溶液呈紫红色,再用稀盐酸调节溶液呈黄色,加入六亚甲基四胺,用锌标准溶液来反滴多余的 EDTA,溶液由黄色变为紫红色为终点。通过 ICP-AES 测试样品中的铝含量。所得铝元素的质量分数分布如图 3 所示。

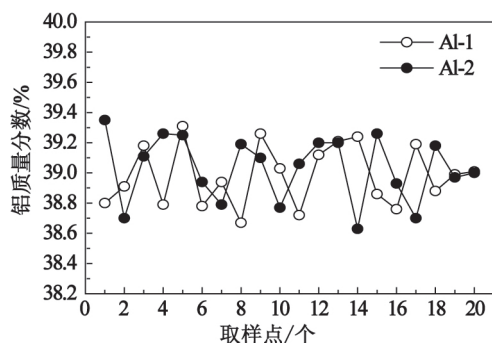


图 3 固含量 90% PBX 炸药中铝元素的质量分数

Fig. 3 Mass fraction of Al in PBX explosive with 90% solid mass fraction

混合均匀性采用混合度进行评价^[9-10]。根据取样测试结果可得,第一组样品的混合度 M_1 为 98.4%;第二组样品的混合度 M_2 为 98.2% (取样均匀度为四级)。

目前,尚无权威的标准或可靠的数据来评价黏弹态火炸药的混合效果。文献[9]中,V型混合器和三维运动混合器对粉体的最佳混合度分别约为 94.0% 和 98.8% (取样均匀度为四级),与本文中的数据进行了对比,间接地反映了本试验的混合度较好。

2.3 混合机理

共振声混合技术的本质是将振动的宏观混合和声波(来源于振动的纵波)的微观混合相结合,属于振动声混合中能量利用效率最高的一种。如图 4 所示,混合容器整体在低频、大振动强度作用下,一方面物料产生宏观的振动混合;同时,由混合容器底部激发的声波向上传播,遍布整个流场,在声流驱动力的作用下,物料产生微观混合。

对于高固含量物料或高黏态物料,共振声混合的必要条件是大振动强度。首先,因为大振动强度可以有效地降低被混物料的黏性,提高物料流动性,从而有利于质量交换。20 世纪 80 年代,前苏联通过实验研究不同振动条件下混凝土的流变特性,所得参数如表 1 所示^[11]。表 1 中的平均切线阻力为文献[11]测试系统中的搅拌叶片单位面积上所受的切线阻力,用以反映搅拌的难易程度和物料的黏度。

对表 1 中的振动强度(变量 y) 和平均切线阻力(变量 x) 的关系进行指数函数拟合,得到关系式 $y =$

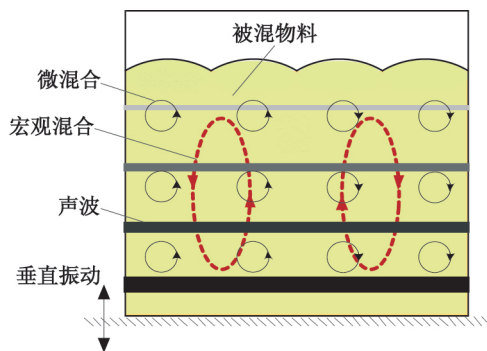


图 4 共振声混合机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of resonant acoustic mixing principles

表 1 不同振动条件下搅拌叶片上平均切线阻力

Tab. 1 Average tangential viscous resistance of blade under different vibration conditions

振幅 A/mm	振动圆频率 $\omega/(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	振动强度 D	平均切线阻力 $\tau/(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$
0.5	442	9.98	5 200
0.5	511	13.33	2 480
0.5	620	19.60	1 550
3.0	154	7.28	22 090
3.0	191	11.20	8 310
3.0	201	12.31	7 690
0.5	214	5.04	13 770
0.5	442	9.98	2 600
0.5	618	19.50	1 240
4.0	244	24.40	1 240

$37\,503e^{(-x/7)} - 916.3$ 。从拟合图(图 5)可以看出,随着振动强度的增大,叶片所受平均切线阻力急剧减小,从侧面反映了被混物料的黏度降低,流动性提高。其次,因为声波的声流混合作用力非常弱,不足以单独实现高黏态物料的分散。

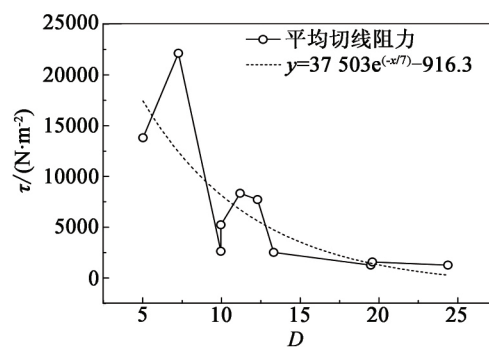


图 5 平均切线阻力随振动强度的变化

Fig. 5 Average tangential viscous resistance verse vibration intensity

针对超声,声流驱动力等于空间声场的能量密度差,一个方向上(以 z 方向为例)单位体积声流驱动力 $\bar{F}(z)$ 可以表示为:

$$\bar{F}(z) = 2\alpha E_0 e^{-2\alpha z}. \quad (2)$$

式中: E_0 为时间平均后能量密度在 $z=0$ 位置的大小; α 为吸收衰减系数。其具体的计算公式为:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{8\pi^2 f^2 \eta}{3\rho c^3}, \\ E_0 = \frac{1}{2} \rho v_0^2, \\ v_0 = 2\pi f A_0. \end{cases} \quad (3)$$

式中: f 为声波频率; η 为介质黏度系数; ρ 为介质密度; c 为声波在介质中传播速度; v_0 为质点速度的最大值; A_0 为质点振动幅值。

按照式(3)计算得 60 Hz、振动强度 70 条件下水介质中声流驱动力大小约为 10^{-7} N 数量级。

虽然低频、大强度条件下声流驱动力的计算方法需要在超声声流驱动力基础上进行修正,超声声流驱动力仍有一定借鉴价值,其计算值可看出声流驱动力极为微弱,无法单独实现混合作用。

关于共振声混合的机理,目前,国内外仅是通过混合效果、混合效率和混合安全性等外部参量来推断和分析。限于实验方法,尚未以实验手段证明微混合的存在及其作用特征,这是共振声混合研究的难点。

3 结论

通过对固含量为 90% 的 PBX 炸药进行共振声混合实验研究,得到以下结论:

1) 共振声混合工艺适用于 90% 固含量 PBX 炸药的混合,所得被混物料的均匀性较好,混合速度较快,可在 20 min 内实现 300 g 量级物料的均匀混合。

2) 振动强度的控制是高固含量 PBX 炸药共振声混合的关键,在一定范围内采用交变振动强度能够提高混合效率。

3) 共振声混合的必要条件是宏观混合,声流微混合不能脱离宏观混合而存在。

参 考 文 献

[1] 韩勇,黄辉,黄毅民,等.不同直径含铝炸药的作功能力[J].火炸药学报,2008,31(6):5-7.
HAN Y, HUANG H, HUANG Y M, et al. Power of alu-

minized explosives with different diameters [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(6): 5-7.

[2] 张伟,谢五喜,樊学忠,等.含 ADN 推进剂的能量特性及综合性能[J].火炸药学报,2015,38(2):81-85.
ZHANG W, XIE W X, FAN X Z, et al. Energetic characteristics and comprehensive properties of propellants containing ADN [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2015, 38(2): 81-85.

[3] CROSS T, NELSON A, FERGUSON B P. Processing benefits of resonance acoustic mixing on high performance propellants and explosives [C]//Proceedings of the 37th Meeting: WPN Group Conventional Weapons, Technology Technical Panel, WPN TP-4, Energetic Materials and Propulsion Technology. 2012: 190-206.

[4] MARTINEAU Z R, COGUILL S L. Temperature control for ResonantAcoustic[®] mixing processes [C]//The 38th International Pyrotechnics Seminar (IPS). Denver, 2012.

[5] LUCON P A, COGUILL S L, MARTINEAU Z R. Electrostatic generation and methods to mitigate electrostatic discharge while using the ResonantAcoustic[®] mixer [C]//The 38th International Pyrotechnics Seminar (IPS). Denver, 2012.

[6] 马宁,秦能,蒋浩龙,等. PBX 炸药声共振混合试验研究 I [J]. 爆破器材,2016,45(4):26-29.
MA N, QIN N, JIANG H L, et al. Experimental study on resonance acoustic mixing of PBX explosive I [J]. Explosive Materials, 2016, 45(4): 26-29.

[7] AMENDE D J, ANDERSON S R, SALAN J S. Development and scale-up of cocrystals using resonant acoustic mixing [J]. Organic Process Research & Development, 2014, 18(2): 331-341.

[8] ANDERSON S R, AM ENDE D J, SALAN J S, et al. Preparation of an energetic-energetic cocrystal using resonant acoustic mixing [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2015, 39(5): 637-640.

[9] 邓颖. 三维运动混合机的性能及其影响因素 [J]. 绍兴文理学院学报(自然科学), 2003, 23(10): 55-58.
DENG Y. The property of the mixer for three-dimensional movement and its affecting factors [J]. Journal of Shaoxing University (Science), 2003, 23(10): 55-58.

[10] 陆明. 工业炸药生产中的混合理论及其技术 [J]. 爆破器材, 2005, 34(6): 7-10.
LU M. Study on the theory and technology of mixing in the production of industrial explosive [J]. Explosive Materials, 2005, 34(6): 7-10.

[11] KLIMENKO V P, URĚV N B. Vibration mixing of highly dispersed powders [J]. Glass and Ceramics, 1989, 46(7): 304-308.