

doi: 10.7690/bgzd.2017.07.006

共振声混合技术在含能材料领域应用研究进展及展望

马 宁, 陈 松, 蒋浩龙, 张 哲, 秦 能

(西安近代化学研究所氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 西安 710065)

摘要: 针对现有传统混合方法难以满足新型含能材料工艺要求的问题, 对共振声混合技术在含能材料领域应用研究进行综述。介绍共振声混合技术在混合炸药混合、推进剂混合、单质含能材料共晶等方面的应用, 并对其在含能材料领域的应用前景进行展望。通过总结可以看出: 共振声混合技术具有无桨混合、整场混合的优点, 该技术将在含能材料的化学反应、成球、包覆、光泽等方面发挥其更大的优势。

关键词: 共振声混合; 含能材料; 炸药; 推进剂; 共晶

中图分类号: TJ06; TJ450 **文献标志码:** A

Research Progress and Prospect on Application of Resonance Acoustic Mixing Technology in Energetic Materials Field

Ma Ning, Chen Song, Jiang Haolong, Zhang Zhe, Qin Neng

(State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The traditional mixing method can not meet the technical requirements of new type energetic material technology, carry out the summary on applications of resonant acoustic mixing in the field of energetic materials. Introduced application of resonant mixing technology in fields of composite explosive mixing, propellant mixing, and simple energetic material co-crystallisation, and analyzed application prospect of this technology in energetic material field. In summary, the resonance acoustic mixing technology has advantages of non paddle mixing and whole mixing. Resonant acoustic mixing can be excellent used in energetic material manufacturing such as chemical reaction, glomeration, coating, polishing.

Keywords: resonant acoustic mixing; energetic materials; explosives; propellants; co-crystallisation

0 引言

由于含能材料特殊应用场合和危险的天然属性, 其对混合工艺效果和工艺安全要求都极其严格, 随着新型含能材料的不断发展, 现有传统混合方法逐渐难以很好满足其工艺要求。

共振声混合 (resonant acoustic mixing, RAM) 是基于振动宏观混合和声流微观混合耦合作用的混合新工艺, 工艺过程中没有桨叶等元件的介入, 具有混合效率高、均匀性好、危险刺激量小等优势; 适用于超细材料、高粘态材料等的分散混合, 已逐渐应用到医药、食品、生物、化妆品、含能材料等化工领域。共振声混合技术的出现不但能够满足含能材料混合的功能性要求, 而且能够保证含能材料混合的安全性要求。基于共振声技术在分散混合方面的优势, 其也被用作含能材料共晶的辅助技术。

1 含能材料混合

含能材料混合是含能材料制造工艺的关键环

节。针对高固含量、高能量密度材料、含能粘结剂、超细粉体等在含能材料中的应用, 现有传统捏合机、双螺杆等混合方法在工艺安全性和工艺功能性方面表现出一些缺陷。共振声混合作为一种无桨整场混合方式, 在含能材料领域得到广泛的关注和研究。

1.1 PBX 炸药混合^[1-2]

文献[1]分别采用不同量级的 RAM 混合设备对 PBX 炸药模拟药进行混合实验, 模拟药配方如表 1 所示, 混合量级分别为 0.2、20 和 200 kg, 混合时间分别为 12、12 和 14 min。

表 1 PBX 炸药模拟物配方

序号	成分	含量/%	特性
1	HTPB	7.91	聚丁二烯
2	Lecithin	0.30	增稠剂
3	DOA	7.91	塑化剂
4	石膏	41.49	含能材料模拟物
5	砂糖	41.49	含能材料模拟物
6	蓝色颜料	0.05	惰性材料
7	DBTDL	0.03	催化剂
8	IPDI	0.71	固化剂

收稿日期: 2017-03-28; 修回日期: 2017-05-02

基金项目: 国防科技工业基础产品创新计划火炸药科研重大专项, 北化集团青年基金(QKCZ-204-01, QKCZ-jp-2015-07)

作者简介: 马 宁(1987—), 男, 陕西人, 硕士, 副研究员, 从事火炸药新工艺及新设备研究。

不同量级混合实验所得混合效果如图 1 所示。从文献[1]的混合效果及所用时间可以看出,在物料种类相同,容器比例相近(根据图 1 推测)的条件下,对于不同量被混物料,RAM 混合时间几乎不变。对

混合产物分别进行取样,制成哑铃状实验片进行拉伸模量测量,所得拉伸形变率分别约为 2%、3.6%和 3.5%,即在几乎相同的混合时间下,混合产品的质量不会随着量级的增大而下降。

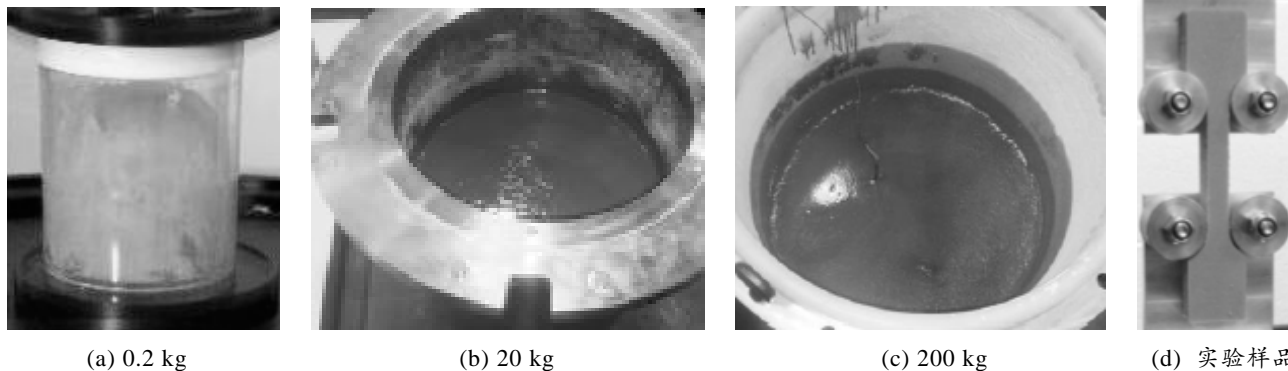


图 1 不同量级 PBX 炸药共振声混合实验效果图及其拉伸实验样品

文献[2]通过 HTPB 基含铝炸药验证不同粒度炸药的混合过程。所选炸药粒度大小用单位质量的表面积衡量,分别为 0.165 和 1.65 m²/g,其中铝粉基体的粒度约为 0.021 m²/g。将混合物加入 IHE 试管(内径 0.5 英寸,长 2 英寸)中进行 RAM 混合。其中,含有 0.165 m²/g 炸药的样品分为 5 个步骤共混合

161 min,如图 2;含有 1.65 m²/g 炸药的样品分为 4 个步骤共混合 120 min,如图 3。2 种样品的混合过程大致相同,先由粉料与 HTPB 结合成小颗粒,小颗粒不断粘结形成大颗粒,最后形成整块的混合体。总体来说,由于更小的粒度具有更大的表面积需要粘合剂来浸润;因此,炸药粒径越小,混合越困难。

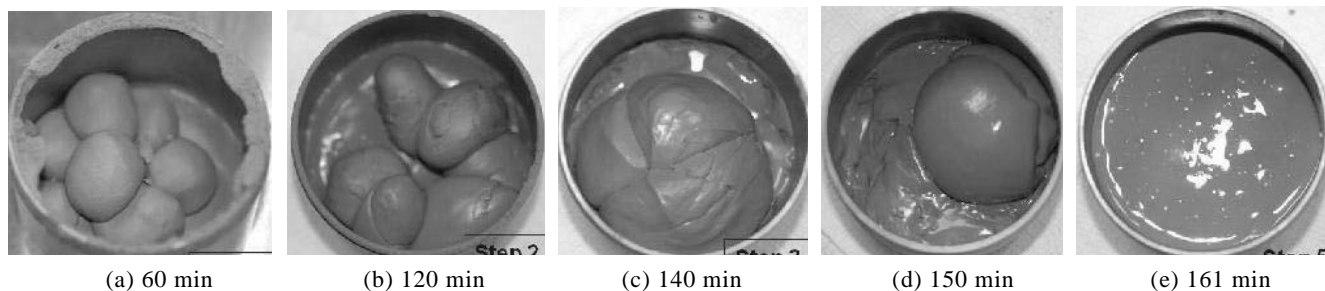


图 2 比表面积为 0.165 m²/g 炸药颗粒在 HTPB 基中共振声混合步骤效果 1

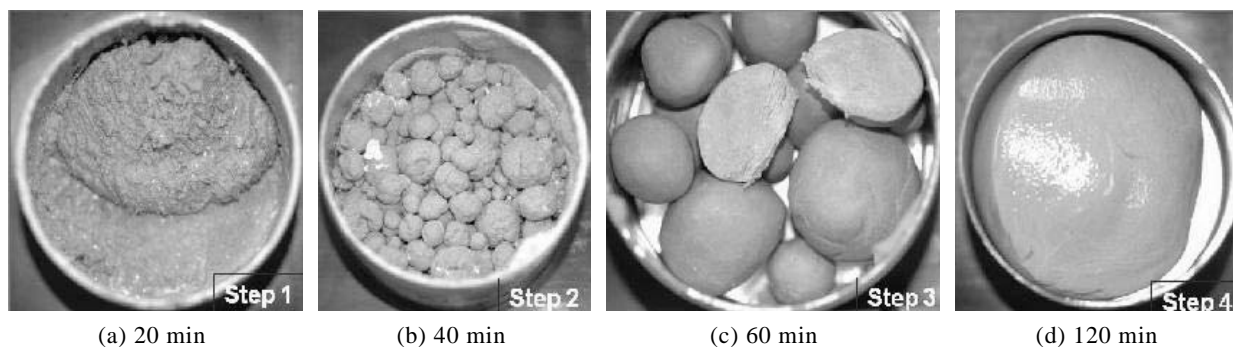


图 3 比表面积为 1.65 m²/g 炸药颗粒在 HTPB 基中共振声混合步骤效果 2

1.2 复合推进剂混合^[3]

针对推进剂测试中涉及的加工量大、浪费严重等问题,测试 RAM 技术用于小量级推进剂制造的可行性。实验过程中采用的混合容器分别为长径比

0.8:1 和 10:1 的圆柱有机玻璃筒(长径比是指填充被混物料段的长径比,而不是整个容器的长径比)。这 2 种结构尺寸的混合容器接近于美国海军水面作战中心的推进剂产品制造中所用的典型混合容器。

对于小量级的混合，不同于大批量的混合有足够的混合物用来进行密度、燃烧速率、力学性能测试从而评价混合效率和均匀性；因此，研究中通过被混推进剂的邵氏硬度 A(HA)进行推进剂混合均匀度的判定。所采用的混合推进剂配方如表 2。

表 2 RAM 混合复合推进剂模拟药配方

成分	混合物料配比	
	质量/g	相对密度/%
铝粉(8~10 μm)	3 300	25
HTPB	1 487.6	11.27
蓝色颜料	3.3	0.025
KCL(200~300 μm)	5 148	39
KCL(20~50 μm)	2 772	21
TEPB	5.28	0.04
DOA	330	2.56
DBTDL		
TMXDI		

实验显示：对于长径比为 0.8:1 的混合容器，充分混合所需时间大约为 10 min；而对于长径比为 10:1 的混合容器，充分混合时间大于 15 min。可以看出：混合容器的尺寸影响混合效率，一定尺寸范围内，长径比越大，混合效率越低。

采用长径比为 0.8:1 的混合容器对推进剂物料进行 20 min 的充分混合，然后在 150 条件下进行超过 24 h 的充分固化。通过改变不同的固化剂添加量来分析固化剂添加量对推进剂邵氏硬度的影响。固化剂 TMXDI 的添加量分别为 0.793%、0.837%、

0.881%、0.962%、1.011%，所得固化剂浓度 C 与固化后推进剂硬度关系如图 4 所示。从图中可以看出：过少的固化剂添加量导致推进剂无法完全固化，邵氏硬度较小，当固化剂浓度达到 1%左右时，达到充分固化水平，邵氏硬度不再随固化剂添加量增大而增大。

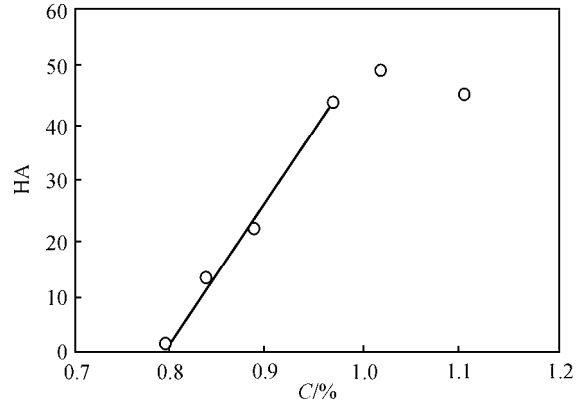


图 4 推进剂邵氏硬度随固化剂添加浓度变化

长径比为 10:1 的混合容器对 0.836% 固化剂含量的推进剂物料进行混合，混合时间分别为 5、10 和 15 min。然后在 150 条件下固化 24 h。不同混合时间所得推进剂的固化效果如图 5 所示。从中可以看出：5 min 的混合时间难以保证固化剂的均匀分布，导致部分物料未完全固化，呈流态；10 和 15 min 混合所对应的被混推进剂固化效果较好，证明固化剂已经分布均匀。

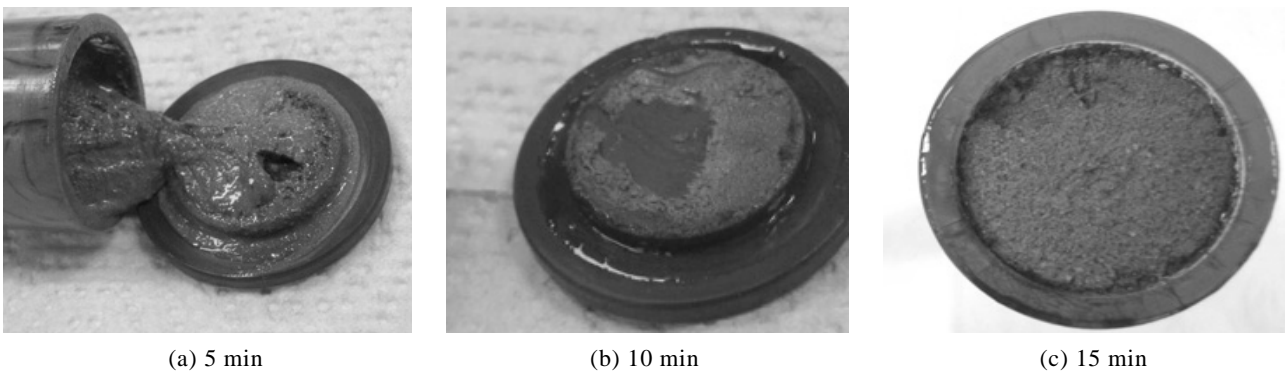


图 5 长径比为 10:1 混合容器在不同 RAM 混合时间作用下的物料固化程度(取混合筒底部进行观察)

2 含能材料辅助共晶

共晶工艺能够通过不同共晶原料的组合形成具有不同物理化学性质的新物质。通过不同含能材料组分之间的非共价键结合是开发新型含能材料的有效方法之一，用以研发高能低感度火炸药。Levinthal (Thiokol 公司)使用共晶技术获得了不溶于水的奥克托金(high melting explosive, HMX)与高氯酸铵(ammonium perchlorate, AP)的共晶体，改变了 AP

的溶解性^[4]；R. Q. Zhou 等进行了硝酸尿素/RDX 共晶的研究^[5]；J. P. Shen 等进行了 TATB/HMX 共晶的研究^[6]。

常见的共晶方法有溶液共晶法、机械化学共晶法和超声共晶法。溶液共晶工艺需要清楚每一种共晶体组分在各种不同溶剂中溶解度随温度变化的关系，工艺过程繁琐且可实现工艺放大的物料种类范围很小。机械化学共晶方法如干法/湿法研磨会对处

理介质产生较强的刺激，尤其不适合含能材料共晶应用。超声共晶法由于其动力系统的特殊性难以实现规模化^[7]。

为克服含能材料共晶的工艺缺陷，共振声混合技术提供了一种更加安全、易于工业化的方法，最近几年作为含能材料共晶的前沿技术进行报道^[8-9]。对共晶产物进行X射线粉末衍射测试可获取共晶体的结构信息。

2.1 CL-20/HMX 辅助共晶^[8]

将 80 mg CL-20 和 27.03 mg HMX 加入瓶状混合容器之后，在 CL-20 和 HMX 混合物中加入氰化甲烷和乙丙醇溶液(体积比为 30:70)33 μ L。采用 RAM 在加速度为 80g 条件下对混合物料处理大约 1 h，工作频率在 60 Hz 左右。

将 RAM 工艺制备的 2CL-20/HMX 共晶体与溶液共晶法制备的 2CL-20/HMX 共晶体(40 g 量级)进行X射线粉末衍射图谱(powder x-ray diffraction, PXRD)比较，结构基本一致，如图 6 所示。

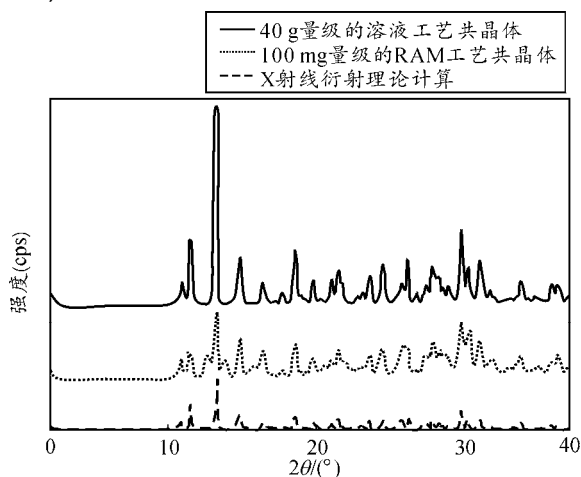


图 6 2CL-20/HMX 共晶体的 X 射线粉末衍射图谱

采用少量进行 ERL 冲击感度、BAM 摩擦感度和静电放电(electro-static discharge, ESD)测试，并与 CL-20、HMX 以及标准的 RDX 测试感度进行比较。结果显示：2CL-20/HMX 共晶体比 CL-20 的感度更高，从侧面反映了共晶工艺改变了 CL-20 的化学性质。

2.2 NTO/4ATZ 辅助共晶^[9]

将 10 mg NTO(3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮)和 6.5 mg 4ATZ(4-氨基三唑)加入混合容器进行 2 次共晶研究，一次共晶工艺过程中加入 1 滴水，另一次实验为无水共晶。将混合容器在 RAM 条件下分别采

用 50g 和 100g 的加速度条件处理 1 h。所得样品进行 X 射线粉末衍射测试，测试结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出：共晶工艺改变了含能材料的性质，并且不同工艺条件下的共晶体其性质也有差别。

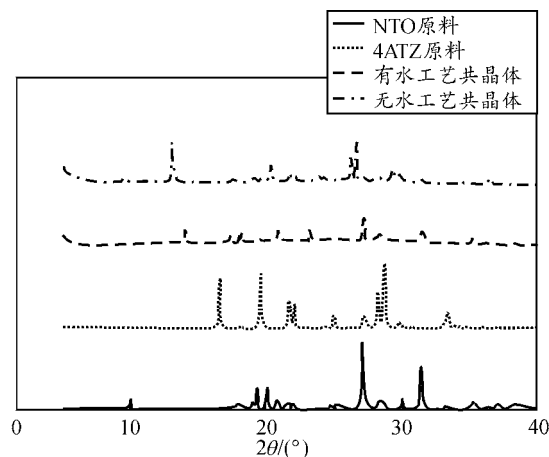


图 7 NTO/4ATZ 共晶体的 X 射线粉末衍射图谱

2.3 NTO/44BP 辅助共晶^[9]

将 10 mg NTO 和 12 mg 44BP(4,4-联吡啶)加入混合容器，然后加入 1 滴水。将混合容器在 RAM 条件下，分别采用 50g 和 100g 的加速度条件振动 1 h。所得样品进行 X 射线粉末衍射测试，测试结果如图 8。由实验结果可知：在 50g 加速度条件下，相比 100g 加速度条件下能够产生更多的共晶体，这表明过于剧烈的平移运动会阻碍 NTO:44BP 共晶体的形成。

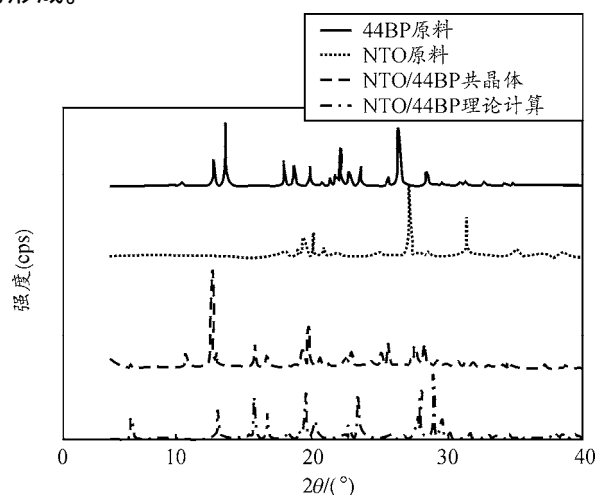


图 8 NTO/44BP 共晶体的 X 射线粉末衍射图谱

2.4 NQ/H5NP 辅助共晶^[9]

将 0.1 g NQ(硝基胍)与 0.135 g H5NP(2-羟基-5-硝基吡啶)加入混合容器，然后加入 1 滴水。将混合容器在 RAM 条件下采用 70g 加速度处理 1 h。所得样品进行 X 射线粉末衍射测试，测试结果如图

9 所示。

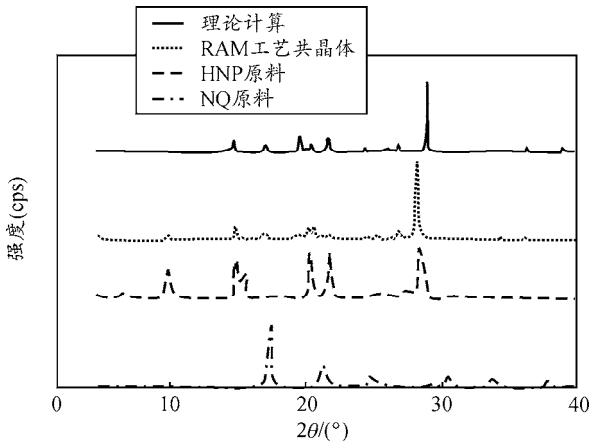


图 9 NQ/H5NP 共晶体的 X 射线粉末衍射图谱

3 展望

共振声混合技术由于具有无浆混合、整场混合的优点，在含能材料混合、共晶方面的应用仅是其功能发挥的一部分，随着研究的深入，共振声混合装置的多样化设计，共振声混合技术将在含能材料的化学反应、成球、包覆、光泽等方面发挥其更大的优势。

4 结束语

共振声是一种利用振动和声流耦合作用的新型工艺，因其具有混合高效、安全的特点而被含能材料领域关注。就目前研究进展来看，共振声混合技术有望在更多的领域发挥更大的作用，特别是针对超细材料、高粘态材料等的混合。

然而，共振声混合机理的研究在公开文献中报道较少，特别缺乏具有明确模型、数据的机理研究内容。这也是共振声混合技术与振动混合、超声混合等区别和优势难以充分说清的原因。基于此，在以后研究工作中，一方面探索共振声混合应用研究，

另一方面需要加强共振声混合机理的研究。

参考文献：

- [1] Coguill S, Farrar L. Resonant Acoustic Mixing of PBX[C]//International Pyrotechnics Seminar. 2014.
- [2] Cross T A, Nelson A P, Ferguson B P, et al. Processing benefits of resonance acoustic mixing on high performance propellants and explosives[C]//Proceedings of the 37th Meeting: WPN Group Conventional Weapons, Technical Panel, WPN TP-4, Energetic Materials and Propulsion Technology. DTSO Edinburgh, 2012, 2: 190-206.
- [3] Miller J T, Bode D A, Coguill S. Resonant Acoustic Mixing, Design and process considerations concerning vessel/case geometry and mix versus cure time when preparing composite solid propellant[C]//Proceedings of the 36th Meeting: Propellant and Explosives Development and Characterization, JANNAF, 2010.
- [4] Levinthal M L. Propellant made with cocrystals of cyclotetramethylenetetranitramine and ammonium perchlorate: US, US4086110[P]. 1978.
- [5] Zhou R Q, Liu D X, Cao J L, et al. Study on the cocrystallized explosive of urea nitrate and RDX[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2007, 30(2): 49-51.
- [6] Shen J P, Duan X H, Luo Q P, et al. Preparation and Characterization of a Novel Cocrystal Explosive[J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(5): 1759-1765.
- [7] Levina M, Rubinstein M H, Rajabisiahboomi A R. Principles and application of ultrasound in pharmaceutical powder compression[J]. Pharmaceutical Research, 2000, 17(3): 257-65.
- [8] Anderson S R, David J. am &#x Ende, Salan J S, et al. Preparation of an Energetic-Energetic Cocrystal using Resonant Acoustic Mixing[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2014, 39(5): 637-640.
- [9] Hope K S, Lloyd H J, Michalchuk A L, et al. Resonant acoustic mixing: its applications to energetic materials[C]//Proceedings of New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2015: 134-143.