塑料粘结炸药模拟物共振声混合工艺过程 变化规律研究

马宁,张哲,孙晓朋,秦能,谢中元,陈松

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要:为获得塑料粘结炸药(PBX)共振声混合的工艺规律,实现 PBX 在高安全、低能耗条件 下的高效混合,以固含量为 88% 的浇注 PBX 模拟物为对象,研究加速度和混合时间对 PBX 模拟物 混合过程的影响。实验设备为 5 kg 级共振声混合设备,实验量级为 1 500 g,混合加速度变化范围 为 0~60 g(g = 9.8 m/s²)。实验结果表明:在不同混合阶段,物料状态不同,所需最小混合加速度 也不同。根据典型物料状态,将混合过程划分为颗粒混合区、固体与液体混合区、成球区、黏弹区和 流化区 5 个区域,前 3 个混合区域实现安全条件下物料的预混,黏弹区和流化区是最高效的混合区 域,实现物料的全场精细混合。根据每个区域所需最小混合加速度不同,定义起混点、聚合点和流 化点 3 个关键点,一般 3 个关键点依次增大,分别约为 10 g、25 g、40 g.研究结果所得混合工艺可用 于指导 PBX 炸药及其他高黏态高固含量物料体系的共振声混合。

关键词:塑料粘结炸药;共振声混合;混合工艺;混合均匀性 中图分类号:TQ560.6;TJ55 文献标志码:A 文章编号:1000-1093(2019)12-2440-07 DOI: 10.3969/j.issn.1000-1093.2019.12.007

Research on Changing Law of Resonance Acoustic Mixing Process of Plastic Bonded Explosive Simulant

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

Abstract: In order to obtain the resonance acoustic mixing process rule and achieve the efficient mixing of plastic bonded explosive (PBX) under the conditions of safety and low energy consumption, the effects of mixing acceleration and time on mixing process are studied for PBX simulant with 88% solid content. In the experiment, a 5 kg scale resonant acoustic mixer is used, the sample scale is 1 500 g, and the mixing acceleration varies from 0 g to 60 g ($g = 9.8 \text{ m/s}^2$). The experimental results show that the material state changes with the mixing time, and the different minimum mixing accelerations are required for different material states. According to the typical material state in the mixing process, the mixing process is divided into five zones: granule mixing zone, granule-liquid mixing zone, cohesion spheroidizing zone, viscoelastic mixing zone and fluidizing zone. The material is premixed in previous three stages under a relatively safe condition, and is micro-mixed in viscoelastic and fluidizing mixing zones in the whole flow field; according to the required minimum mixing acceleration, three key points are defined; mixing

作者简介:马宁(1987—),男,副研究员,硕士。E-mail:marknumber1@sina.com

通信作者: 陈松(1982—), 男, 副研究员, 硕士。E-mail: 13359219465@189. cn

收稿日期: 2019-01-17

基金项目:国家国防科技工业局"十三五"火炸药专项项目(2018年)

point, aggregation point and fluidization point. Generally, the three key points increase successively, and they are about 10 g, 25 g and 40 g, respectively. The mixing process can be used to guide the resonance acoustic mixing process of PBX and other materials with highly viscous and highly solid content.

Keywords: plastic bonded explosive; resonance acoustic mixing; mixing process; mixing uniformity

0 引言

共振声混合技术是近年来兴起的一种基于振动 宏观混合和声场微观混合耦合作用的技术,其依托 于共振声混合设备的低频(60 Hz 左右)、大加速度 (100 g,g=9.8 m/s²)往复振动^[1-4]。在低频大加速 度振动条件下,被混物料发生流化,产生宏观振动混 合涡;同时,大加速度振动在混合容器底部激励出声 场(压力波),声场在物料内部传播时对物料产生力 偶作用,形成微尺度混合(尺度 < 50 μm)。

传统的桨叶式混合仅在混合桨叶外缘产生微尺 度混合,而共振声混合可在整个混合场内形成均匀 的微尺度混合单元,能够显著提高混合效率、改善混 合效果。另外,相比于传统振动混合(高频、小振 幅、大加速度或低频、大振幅、小加速度)和超声混 合(高频、空化),共振声混合物料适应范围广、混合 能力强,易于实现工程化放大,且不存在由于空化产 生的局部高温高压问题。总体而言,相比传统混合 方式,共振声混合技术具有整场混合、无局部强剪 切、混合效率高、混合尺度小、无混合元件介入、免清 理等优势。

基于上述共振声混合安全、高效、微尺度的优势,其在含能材料领域得到广泛关注和应用研究,具体集中在微纳米材料应用、高能新配方应用、原位装药和工艺放大几方面。

微纳米材料混合方面,Cross 等^[5]通过端羟基聚 丁二烯(HTPB)基含铝炸药验证不同粒度炸药的混 合过程,混合容器为内径 0.5 in、长度 2 in 的钝感高 能炸药测试管,实验显示比表面积为 0.165 m²/g 和 1.65 m²/g炸药的混合时间分别为 161 min 和 120 min,证明炸药颗粒越小,混合越困难,但依然能 够实现微米级别炸药颗粒的均匀混合。微纳米材料 应用可以大幅提高火炸药产品燃速和爆能^[6-7],共 振声混合可克服传统混合方式混合尺度较大的问 题,对于微纳米材料在火炸药配方中的推广应用具 有重要意义。

高能新配方混合方面,英国航空航天公司 (BEAS)将共振声混合技术用于塑料粘结炸药 (PBX)的制备,在加速度大于55g时,可在20min 内实现 PBX 的均匀混合,采用高能新配方时,炸药 能量提升 20%^[8].

原位装药方面, Miller 等^[9]测试了不同长径比 条件下共振声对推进剂的混合效果。结果显示,对 于长径比为 0.8:1.0 的混合容器,充分混合所需时 间大约为 10 min; 对于长径比为 10:1 的混合容器, 充分混合时间大于 15 min.由此可以看出,共振声 混合技术能够满足推进剂原位制造的功能,混合效 率与容器尺寸有关系。如美国 McAlester 陆军弹药 厂应用 RAM5 型号混合设备原位制备的 BLU-108 集束炸弹助推器, 月产能为 500 件, 成本由原来的 1 250 美元/件降低到 450 美元/件, 年节约成本 480 万美元^[10]。

工艺放大方面,Coguill 等^[10]在不同量级共振声 混合设备上用固含量为 84% 的 PBX 模拟物研究混 合效率,结果显示对于 0.2 kg、20.0 kg 和 200.0 kg 的 PBX 模拟药,混合时间分别为 12 min、12 min 和 14 min. 混合时间随混合量级增大几乎无变化,适合 工艺放大。

另外,共振声技术应用于火炸药辅助共晶方面, 可提高工艺安全性,易于工艺放大^[11-12]。

在国内,马宁等^[13-14]以固含量为86%和90%的PBX为对象,实验量级分别为150g和300g,通过调节工艺参数分别在1000s和1200s内实现PBX均匀混合;证实了对于实验室小量级PBX的混合,达到相同混合效果时,相比传统混合方式,共振声混合效率可提升114%以上^[15]。李亚等^[16]将共振声混合技术应用于LN106推进剂衬层的混合,加速度为80g条件下可在10min内实现1kg推进剂衬层的均匀混合。

共振声混合在火炸药领域得到了应用,且其混 合受容器尺寸、炸药粒径、混合量级、静电刺激、混合 温升等的影响也得到了研究。但已有研究更多停留 在适应性验证层面,混合规律的研究也仅针对水等 低固含率被混物料^[17],对火炸药混合工艺演化过程 则缺乏研究。而对于任何混合工艺,只有掌握了工 艺演化细节和影响因素,才能实现工艺的最优控制。 特别是应用于火炸药领域,考虑混合效果的同时必 须兼顾混合安全性。只有对火炸药共振声混合的工 艺演化过程进行分析,掌握工艺规律,才能更好地控制工艺,在满足混合效果和效率的同时,使工艺刺激 量处于安全范围。

本文以 PBX 模拟物为对象,分析共振声混合的 工艺演化细节,总结混合规律,实现在低能耗、高安 全、高效率条件下进行特定配方炸药的"盲混",以 期为共振声混合设备推广应用到 PBX 工业制备奠 定基础。

1 实验装置及测试方法

1.1 材料及配方

实验材料如下:硫酸钠,粒径 300 μm,天津振泰 化工有限公司生产;铝粉,平均颗粒直径 29 μm,鞍 钢实业微细铝粉有限公司生产;HTPB,III型,无锡 瑞德凯化工科技有限公司生产;己二酸二辛酯 (DOA),塑化剂,爱敬油化株式会社(韩国)生产。 配方为硫酸钠:铝粉:HTPB:DOA 为58:30:6:6.上 述材料总量为1500 g.

1.2 仪器设备

共振声混合实验样机,5 kg级,西安近代化学研究所研制;ICP-AES 电感耦合等离子发射光谱仪,型号 725SE,美国安捷伦公司生产;加速度传感器,型号 3097A1,美国 DYTRAN 公司生产。

混合容器材质为有机玻璃,内径 90 mm,内高 145 mm,厚度 5 mm;初始物料装填高度为 80 mm.加 料顺序依次为铝粉、硫酸钠、HTPB、DOA.示踪剂为 碳酸钙。

2 实验结果与讨论

2.1 混合工艺

各混合阶段加速度和混合时间的选择依据是在 能够均匀混合的情况下,工艺刺激量最小、所需混合 能量最小、所需混合时间最短。由于不同混合阶段







(b) *t*=6 min



在混合初期,为防止底部固体粉末材料快速上翻导致铝粉飞扬,同时为防止上层液体的飞溅导致液相成分损失,给予6g的混合加速度。在此加速度下,底部硫酸钠和铝粉迅速上翻发生混合,约1 min 形成稳定混合态,随着时间的延长,状态不再明显变化,物料状态如图1(a)所示。

增大加速度到 20 g 时,混合进一步强化,物料 状态发生变化,5 min 左右实现固体与液体充分浸 润,混合状态保持不变,物料无明显位置交换,状态 如图 1(b)所示。

加速度继续增大到 30 g,混合进一步强化,物料 开始分层。由于混合能量不足(加速度不够大),仅 上层一部分物料脱离整体,发生翻转和缠结,形成较 为明显的混合状态。相对而言,下层大部分物料整 体跳动,物质交换现象不明显,状态如图 1(c)所示。

加速度增大到 40 g,上层物料碰撞聚集成小球 状物或中等球状物,逐渐碰撞聚合成大的团并翻滚; 随着混合的进行,下层物料整体翻滚明显加剧,由物 料循环运动所产生的划痕在壁面上清晰可见,形成 的物料缠结状态如图 1(d)所示。

当加速度继续增大到 60 g 时,上层团状物加速 破裂成小球,下层物料运动加快,整场混合明显,且 混合区域在上下层交接部分产生漩涡流动,上层破 裂产生的小球状或小块状物体不断被下层物料"吞





(e) *t*=20 min

图 1 不同混合阶段物料状态图 Fig. 1 Images of PBX simulant after each processing step

(c) $t = 10 \min$

噬"或"卷积",最后形成上下一体的混合整体,如 图1(e)所示。

经过大约 30 min 的混合,所得物料从肉眼观察 已混合均匀,其状态如图 2 所示。



(a) 流动态 (a) Flowing state



(b) 静置态 (b) Static state

图 2 PBX 炸药模拟物 Fig. 2 Images of PBX simulant mixture

2.2 混合均匀性

为了测试混合均匀性,在混合物料中加入碳酸 钙作为小组分示踪剂。为防止混合初期碳酸钙随铝 粉分散导致测试误差,将碳酸钙粉末用少量水混合 成黏稠状态,取一小团放置在铝粉和硫酸钠之间,如 图 3 所示。



混合完毕后,在物料表层、中层和底层分别随机

取3个样品,对碳酸钙质量分数进行测试,两次平行 实验结果如图4所示。图4中,点1、2、3为表层 3个点,点4、5、6为中层3个点,点7、8、9为底层 3个点。



从图 4 中可以看出,混合初期加入的碳酸钙团 状物已经充分扩散到物料体系内,两次实验所得碳 酸钙质量分数相对标准差分别为 10.6% 和 6.7%. 图 4 中两次实验碳酸钙质量分数绝对值偏差是由示 踪剂添加剂量不同引起的。对于同一次实验,各个 取样点的测试结果差异可能存在两方面原因:1)混 合时间不够长或强度不够大,分散不充分;2)测试 误差。

为进一步验证加入的碳酸钙示踪剂是否充分混 合,对9个样品进行扫描电镜(SEM)形貌测试和能 谱测试(EDS),结果如图5和图6所示(9个样品的 SEM和EDS测试图类似,图5和图6仅为第1个样 品的SEM形貌和EDS图)。由于铝粉粒径为 29μm,硫酸钠粒径为300μm,图5中小圆球为铝粉 颗粒,大块状为硫酸钠颗粒,铝粉颗粒均匀分布在硫 酸钠周围。图6所示为在图5中SEM图上选取中 心约50%面积进行的表面能谱分析,结果显示在样 品中有钙元素存在,从侧面进一步证实了碳酸钙已



图 5 SEM 形貌照片(放大 100 倍) Fig. 5 SEM image of Sample 1(100 ×)

经分布在混合后的各个区域(表面能谱分析仅能证 明有无,对于具体含量则无法准确表征)。



2.3 工艺规律

与实验研究采用的透明混合容器不同,在 PBX 混合过程中,尤其是在弹体中的原位混合装填,其混 合过程是在密闭环境下进行的,过程状态不可见。 因此,需要掌握混合过程工艺规律,以控制工艺参 数。为此,在透明有机玻璃混合容器条件下对混合 工艺进行观察和分析,形成混合工艺。

根据 2.1 节的叙述及图 1 所示的结果,将混合 过程划分为 5 个区域和 3 个关键点,如图 7 所示。

区域划分依据是物料状态,关键点划分依据是 物料状态发生变化所需的最小加速度。区域划分 如下:

1)颗粒混合区:在较小加速度(1~5g)条件下 高黏态体系中的固体颗粒首先发生混合,在容器内 部进行分布和填充,最终硫酸钠和铝粉颗粒实现主 体混合,DOA 和 HTPB 液相表面粘结固体颗粒、形 成团状物,液相团状物分布在铝粉颗粒和硫酸钠颗 粒体系内,状态简图如图8(a)所示。此区域所需混 合时间较短,一般为1~3 min 级别。物料一旦达到



颗粒混合态,此小加速度无法满足混合的进一步进行。

2)固体与液体混合区:在更大的加速度(10~20g)条件下液相团状物分裂,固体颗粒与液体充分 混合和润湿,形成固体与液体混合的黏稠状态,此时 物料固体相与液体相主体已经分布均匀,但物料状 态仍然比较松散,内部仅达到了均匀分布,而远未达 到均匀混合。此区域混合时间也较短,为3~10 min 级别,状态如图8(b)所示。

3) 成球区:相比固体与液体混合区需要更大的 加速度,约为25~30g,在此区域固体与液体混合物 在振动条件下开始形成小球状物,直径从1 mm~ 20 mm 不等,球状大小与固含量及物料种类有密切 联系,此区域混合时间较长,一般为5~20 min 级 别,状态简图如图8(c)所示。

4) 黏弹区:为成球区的延续,在成球区基础上 继续混合一段时间或有时需要提高加速度到40~ 50g,众多小球开始粘结缠结,球状物数量逐渐减少 而尺寸逐渐增大,到最后形成一个或两个整体大球 状物,开始整体缠结翻滚,简图如图8(d)所示。物



图 8 浇注 PBX 炸药模拟物共振声混合不同阶段物料状态示意图

Fig. 8 Diagram schematics of mixed states of cast PBX simulant after each mixing step

2445

料到达该区域时,已经开始整场的剪切混合,物料黏 度较之前有所升高,已经不是固体与液体混合松散 状态,呈黏弹态连续体。

5)流化区:为黏弹区的延续,当黏弹区混合一 定时间后物料黏度整体下降,整个物料呈现流体状态,此区域只需要较小的加速度即可以维持(10~ 30g),此时是高黏态物料真正的整场混合,混合速 度快,效率高。流化区混合状态的维持并不需要很 大的加速度,这对于高黏态火炸药混合至关重要,该 区域的混合时间根据物料和工艺要求可从几分钟到 几十分钟不等。流化后的物料状态简图如图 8(e) 所示。

3 个关键点划分如下:1)起混点。在该点,如果 不增大加速度,则混合状态就不能从颗粒混合区向 固体与液体混合区过渡;2)聚合点。在该点,如果 不增大加速度,则混合状态就不能从固体与液体混合 区向成球区过渡;3)流化点。在该点,如果不增大加 速度,则混合状态就不能从成球区向黏弹区过渡。

黏弹区和流化区只是物料状态不同,并不需要 增大或减小加速度才能过渡。物料流化后,所需混 合能量会更小,这时为了避免对物料的过分刺激或 减少摩擦生热,反而会降低混合加速度。根据关键 点划分依据,在黏弹区和流化区之间的过渡并不需 要刻意改变加速度,因此在这两个区域之间没有定 义关键点。

当然,如果不考虑安全、效率等问题,则整个混 合过程可以用较大的加速度如 60 g,上述关键点不 会出现,并且物料能够快速实现均匀混合,因为 60 g 的加速度高于所有关键点的数值;或者整个混合过 程用较小加速度如 5 g,这些点也不会出现,但物料 不能实现混合,物料状态始终停留在颗粒混合区,因 为 5 g 小于所有关键点的数值。

以上结果表明,关键点是 PBX 模拟物共振声混 合工艺实现安全、节能、快速混合的重要加速度 节点。

需要说明的是,加速度控制通过电机能量输入 控制来实现。例如上文提及的加速度增大到 40 g, 是指调节输入能量到一个定值,然后加速度在 40 g 左右波动。即输入能量是固定的,但加速度是时刻 波动的(因为加速度受物料状态波动而波动),这也 是图 7 中加速度曲线时刻上下波动的原因。

3 结论

本文以固含量为 88% 的 PBX 炸药模拟物为对

象,在透明混合容器条件下调节混合加速度,对共振 声混合工艺过程进行分析和分类,以明确高黏态物 料共振声混合工艺规律,用于指导高黏态物料的安 全高效混合。得到主要结论如下:

1)根据典型的物料状态,混合过程可划分为颗 粒混合区、固体与液体混合区、成球区、黏弹区和流 化区5个混合区域,每个区域所需最小混合加速度 不同。颗粒混合区、固体与液体混合区和成球区实 现物料的初混或预混,混合时间占比应尽可能少;黏 弹区和流化区实现微观尺度的均匀混合,混合效率 高,混合时间占总工艺时间比例尽可能大。

2) 混合过程存在起混点、聚合点和流化点3个 关键点,此3个关键点分别对应颗粒混合区向固体 与液体混合区过渡的最小加速度、固体与液体混合 区向成球区过渡的最小加速度、成球区向黏弹区过 渡的最小加速度。对于本文中的PBX,起混点约为 10g、聚合点约为25g、流化点约为40g.因为黏弹 区和流化区只是物料状态的不同,并不需要提高加 速度来实现黏弹区到流化区的过渡,所以在黏弹区 和流化区之间不存在关键的加速度点。

参考文献(References)

- HOWE H W, WARRINER J J, COOK A M, et al. Apparatus and method for resonant-vibratory mixing: US7188993 [P]. 2007-03-17.
- [2] 王晓峰,蒋浩龙,陈松,等. 一种火炸药共振声混合装置: 201518000932.1 [P]. 2018-04-20.
 WANG X F, JIANG H L, CHEN S, et al. A type of device for propellant and explosives named resonance acoustic mixer: 201518000932.1 [P]. 2018-04-20. (in Chinese)
- [3] 陆志猛,孙涛,王青松,等. 基于三自由度共振系统的声波混合 装置:201610320677.2 [P]. 2016-05-16.
 LUZM, SUNT, WANGQS, et al. Acoustic mixing device based on resonance system with three degrees of freedom: 201610320677.2 [P]. 2016-05-16. (in Chinese)
- [4] 张哲,陈松,马宁,等. 三自由度共振混合装置: 201710058168.1
 [P]. 2017-01-16.
 ZHANG Z, CHEN S, MA N, et al. Resonance mixing device with three degrees of freedom: 201710058168.1 [P]. 2017-01-16. (in Chinese)
- [5] CORSS 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 RAM Energetics Conference. Butte, MT, US: Naval Air Systems Command, 2011.
- [6] 林忠杰,马爱娥,罗宇,等. 铝粉粒度对奥克托今基空爆温压 炸药能量释放的影响[J]. 兵工学报, 2019,40(6):1190-1197.

LIN Z J, MA A E, LUO Y, et al. Influence of aluminum powder

on energy release of HMX-based air-blast thermobaric explosives [J]. Acta Armamentarii, 2019, 40(6):1190-1197. (in Chinese)

- [7] 刘洁,李含健,任慧,等.纳米碳材料对含硼铝热剂燃烧性能的影响[J]. 兵工学报,2019,40(1):42-48.
 LIU J, LI H J, REN H, et al. Influence of nano-carbon materials on combustion performance of boron-based thermite[J]. Acta Armamentarii, 2019,40(1):42-48. (in Chinese)
- [8] DAVEY R J, WILGEROTH J M, BURN A O. New age of PBX manufacturing: optimization of RAM[C] // Proceedings of the 49th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT. Karlsruhe, Germany; ICT, 2018.
- [9] 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 Propellant and Explosives Development and Characterization Joint Subcommittee Meeting. Orlando, FL, US: Joint Army Navy NASA Air Force, 2010.
- [10] COGUILL S L, FARRAR L C. Resonant acoustic mixing of PBX [C] // Proceedings of the 40th International Pyrotechnics Seminar. Colorado Springs, CO, US: IPSUSA Seminars, Inc., 2014.
- [11] 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, 2014, 39(5): 637-640.
- [12] AM ENDE 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.

- [13] 马宁,秦能,蒋浩龙,等.PBX 炸药共振声混合试验研究 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. (in Chinese)
- [14] 马宁,陈松,张哲,等. PBX 炸药共振声混合试验研究 II [J]. 爆破器材,2017,46(6):20-24.
 MA N, CHEN S, ZHANG Z, et al. Experimental study on resonance acoustic mixing of PBX explosive II [J]. Explosive Materials, 2017,46(6):20-24. (in Chinese)
- [15] 陈松,马宁,杨斐,等.共振声混合工艺用于火炸药实验室制备的优越性评估[J].爆破器材,2019,48(4):23-26.
 CHEN S, MA N, YANG F, et al. The superiority assessment of resonance acoustic mixing used for laboratory preparation of propellant and explosive[J]. Explosive Materials, 2019, 48(4): 23-26. (in Chinese)
- [16] 李亚,易清丰,蒋建红,等.衬层料浆无浆混合工艺[J].固体火箭技术,2019,42(2):234-238.
 LIY,YIQF,JIANGJH, et al. No-propeller mixing process of liner material paste[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019,42(2):234-238. (in Chinese)
- [17] 张毅铭,马宁,王小鹏,等.固液两相声共振混合数值模拟
 [J].化工进展,2018,37(3):913-919.
 ZHANG Y M, MA N, WANG X P, et al. Simulation of resonant acoustic mixing of liquid-solid-phase[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(3):913-919. (in Chinese)