

文章编号: 1006-9941(1999)03-0097-03

高速撞击流制备超细硝胺炸药的实验研究

张小宁, 徐更光, 王廷增

(北京理工大学机电工程系, 北京 100081)

摘要: 利用高速撞击流法制备了硝胺炸药(HMX和RDX)的亚微米级超细颗粒, 分析了该方法的基本原理和特点。用激光粒度仪和扫描电镜对所得炸药超细颗粒进行了粒度和形貌测试。

关键词: 撞击流; 超细颗粒炸药; 粒度分布

中图分类号: TQ560.6

文献标识码: A

1 引言

超细硝胺炸药(HMX和RDX)的颗粒度处于亚微米级或更小时, 具有超细颗粒材料特有的高比表面积特性, 给炸药的燃烧、爆轰性质将带来一定的影响, 在火炸药某些领域(如火箭推进剂、无壳弹药、起爆传爆药等)中具有重要的应用价值^[1]。目前主要的制备方法有^[2-6]: 机械研磨法、化学重结晶法、超临界流体重结晶法、超声波粉碎法、气流粉碎法和微乳液法等。但由于硝胺炸药易燃易爆以及超细颗粒制备困难等原因, 这些方法在制备超细炸药时各有利弊, 所得颗粒平均粒度一般在 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 。

撞击流(Impinging Streams)是指两股沿同轴高速相向碰撞的流体, 在化学工业中多用于强化热质传递。近年来, 随着超细颗粒材料技术的迅速发展, 国外已开始将这一技术用于超细颗粒材料的制备。撞击流在高速碰撞过程中可以产生极高压力, 液相载体可选用水作为介质, 因此作者将高速撞击流技术引入硝胺炸药超细颗粒的制备, 将HMX和RDX炸药有效地粉碎至亚微米级, 该方法安全、高效、能够批量生产, 具有工业化生产前景。

2 撞击流粉碎原理

撞击流粉碎技术采用非常特殊的流动机构, 即两

股非常靠近的等量液-固(或气-固)两相流沿同轴相向高速流动, 在中心点处撞击, 如图1所示。

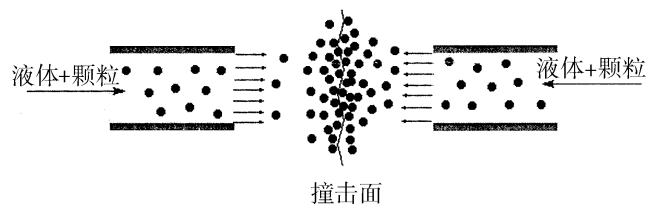


图1 撞击流粉碎原理示意图

Fig. 1 Sketch of fundamental principle of impinging stream

相向流体碰撞的结果是产生一个极高压力的、窄的高度湍流区, 这一区域为强化悬浮体中相间的传递、颗粒间的碰撞、破碎提供了极好的条件。其力学理论计算可参阅文献^[7]。

在撞击过程中, 产生两个对粉碎和分散过程起重要作用的因素: ① 相间或颗粒之间的碰撞、互磨产生的挤压力和剪切力造成颗粒的破碎; ② 相向流动连续相的碰撞, 即射流相互撞击, 产生强烈的径向和轴向湍流速度分量, 从而在撞击区造成良好的混合。有些经过设计改进后的射流对撞器在高速射流碰撞过程中不仅能产生强挤压、剪切力, 还伴随产生强的超声波。

作者采用的射流对撞器是由两片单晶金刚石压制而成, 中心用激光打两个贯通的十字形交叉通孔, 通孔孔径一般仅有几十到几百微米。含有粗颗粒的悬浮液流体在这种构件中对撞时, 流速可达 $1000 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 产生的压力高达 1500MPa 。在此高压下, 金刚石晶片产生一定的应变并迅速回复, 由此产生的高压、高频超声波作用使颗粒的粉碎和分散效果更加明显。

收稿日期: 1998-12-09 修回日期: 1999-05-21

作者简介: 张小宁(1971-), 男, 博士, 发表论文5篇, 主要从事超细材料在武器中的研究与应用开发工作; 徐更光(1932-), 男, 中国工程院院士。

高速撞击流方法制备的超细颗粒具有粒度小、分布窄,不易混入杂质,高效、迅速的特点。具体实验中,对撞器结构、材料性质、加载压力、处理次数、悬浮液浓度、颗粒分散性等因素都影响最终颗粒的大小和分布。

3 撞击流粉碎制备超细 HMX、RDX 颗粒试验与粒度测试

3.1 试验原料

粗颗粒 HMX 和 RDX 粉(平均粒径 $30\mu\text{m}$ 左右)、蒸馏水、分散剂。

3.2 试验方法

制备方法采用高速撞击流法。其实验过程如图 2 所示。

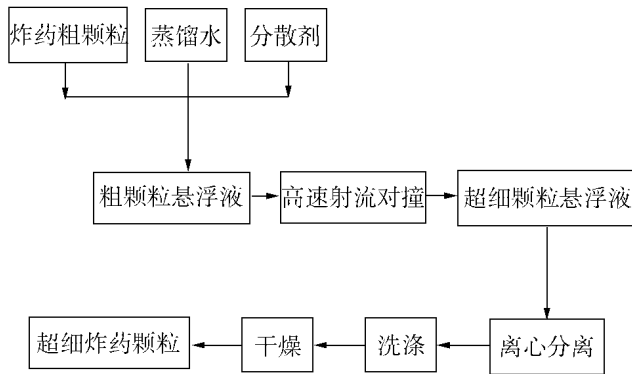


图 2 超细炸药制备工艺流程简图

Fig. 2 Preparation technological flow of ultra-fine explosive

3.3 粒度与粒度分布测试仪器

由于各种粒度测试仪的测试原理不同,不同粒度仪对不同粒度范围的测试准确性有较大的差别,所以进行粒度测试时应视样品的粒度范围采用适合的粒度测试仪。本实验采用美国 Brookmaven 仪器公司 ZetaPlus 型激光动态光散射粒度仪和英国 Malvern 公司 MS/E 型激光衍射粒度仪,分别测定小于和含大于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒,由于超细 HMX 和 RDX 的形状基本近球形,所以粒度测试结果具有代表性。

3.4 粒度与粒度分布测试结果

样品 1(含粒径 $>5\mu\text{m}$ 的颗粒)

超细 HMX: $d_{0.1} = 0.63\mu\text{m}$ ($d_{0.1}$ 表示 10% 颗粒粒径小于此值,其余类推); $d_{0.5} = 1.45\mu\text{m}$; $d_{0.9} = 3.46\mu\text{m}$; $<1\mu\text{m}$ 的颗粒占 44.25%; 比表面积 = $2.6484\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

超细 RDX: $d_{0.1} = 0.68\mu\text{m}$; $d_{0.5} = 1.52\mu\text{m}$; $d_{0.9} = 3.29\mu\text{m}$; $<1\mu\text{m}$ 的颗粒占 40.11%; 比表面积 =

$2.6177\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

超细 HMX、RDX 粒度分布如图 3、图 4:

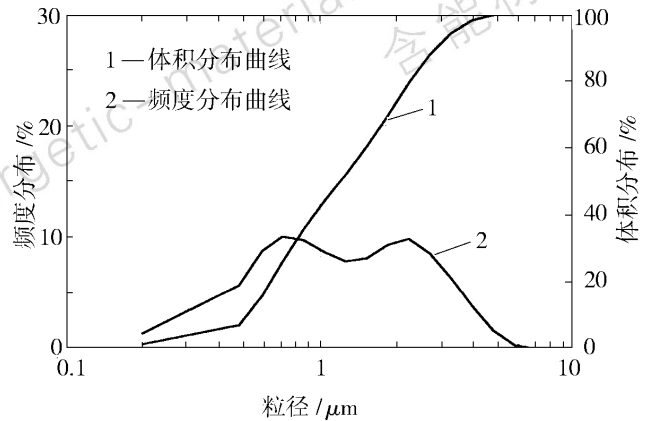


图 3 超细 HMX 的粒度分布

Fig. 3 Particle distribution of ultra-fine HMX

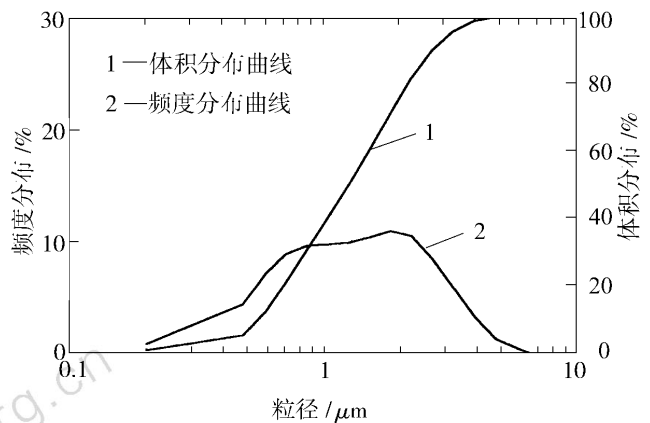


图 4 超细 RDX 的粒度分布

Fig. 4 Particle distribution of ultra-fine RDX

样品 2(粒径在 $5\mu\text{m}$ 以内的颗粒)

在优化制备工艺基础上,作者进一步制得亚微米级超细 HMX 和 RDX。以超细 HMX 为例,动态光散射粒度仪测得粒度数据为:有效粒径(Effective Diameter)为 612.2nm ,粉碎下限为 236.5nm ,上限为 1286.0nm ,最高峰值处粒径为 1057.8nm ,粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的约占 70%。粒度分布如图 5 所示。

4 扫描电镜结果分析

利用扫描电镜对所得超细 HMX 和 RDX 颗粒进行形貌观测,结果如图 6、图 7。它展示了不同放大倍数

下颗粒的分布均匀性及颗粒大小。

从扫描电镜图中可以看到：撞击流法制得的超细炸药颗粒基本均匀，大颗粒数目较少，小颗粒占绝大多数；最大颗粒粒径一般在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ ，小颗粒粒径多在 $300 \sim 600 \text{nm}$ ，最小颗粒粒径达到 $100 \sim 200 \text{nm}$ ；大颗粒多呈不规则土豆状，小颗粒则近似于球形。图中某些颗粒表面出现裂纹或剥离，这是电镜测试实验中，高压电子束冲击炸药颗粒表面，炸药表面分子不稳定分解所造成的结果，采用低电压测试时这种情况则可减弱。

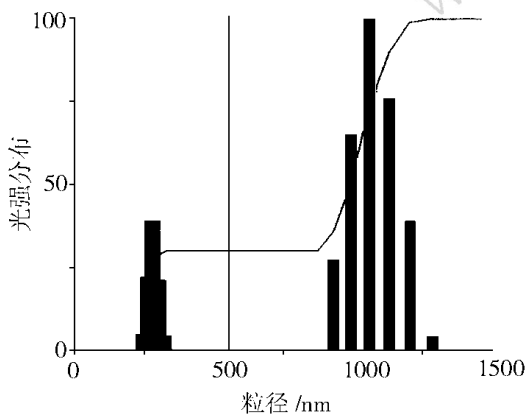
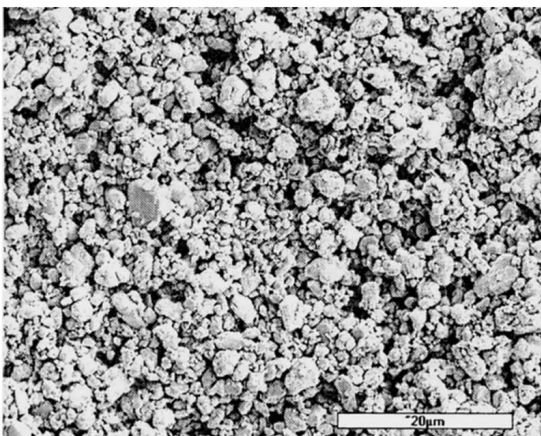


图 5 超细 HMX 粒度分布图

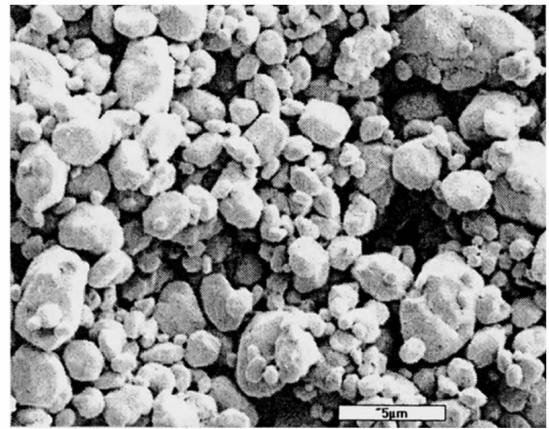
Fig. 5 Particle distribution of ultra-fine HMX



1# HMX 2000X 5kV

图 6 超细 HMX ($D_{50} = 1.45 \mu\text{m}$) 扫描电镜图

Fig. 6 SEM photograph of ultra-fine HMX



2# RDX 5000X 3kV

图 7 超细 RDX ($D_{50} = 1.52 \mu\text{m}$) 扫描电镜图

Fig. 7 SEM photograph of ultra-fine RDX

5 结束语

实验证明高速撞击流法是制备超细硝胺炸药的一种较理想方法，对大多数固体炸药来说，制备亚微米级超细颗粒也是得心应手的。配合精心实验设计，有望突破纳米级超细炸药的制备难题，这对超细炸药、特别是纳米颗粒炸药性质的研究与应用开发具有十分重要的价值。

参考文献：

- [1] 刘志建. 超细材料与超细炸药技术[J]. 火炸药, 1995 (4): 37 ~ 40.
- [2] 杜仕国. 超微粉制备技术及进展[J]. 功能材料, 1997, 28(3): 237 ~ 241.
- [3] 叶毓鹏. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [4] 杨基础, 沈忠耀. 超临界流体技术与超细颗粒的制备[J]. 化工进展, 1995, (3): 28 ~ 31.
- [5] 刘志建, 范时俊. 制备亚微米级炸药的新方法——微乳状液法[J]. 火炸药, 1996, (4): 12 ~ 31.
- [6] 李凤生. 气流粉碎过程中的静电问题[J]. 化工进展, 1995, (2): 15 ~ 18.
- [7] Tamir A. 撞击流反应器——原理和应用[M]. 伍沅译. 北京: 化学工业出版社, 1996.

(下转第 102 页)

参考文献:

- [1] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds HMX and its sensitivity is moderate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22: 249 ~ 255.
- [2] Foltz M F. Thermal stability of ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitanine in an estane formulation [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19: 63 ~ 69.
- [3] 兵器工业情报所. 国外高能量密度材料研究最新进展. 1997.
- [4] 潘则林. 六硝基六氮杂异伍兹烷合成与性能研究: [学位论文][D]. 北京理工大学, 1998.
- [5] 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮. 炸药的性能及测试技术 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990: 52 ~ 105.
- [6] Gibbs R, Popolato A. *LASL Explosive Property Data* [M]. Berkeley: University of California Press, 1982, 50 ~ 150.
- [7] 任特生. 硝胺及硝酸酯炸药化学与工艺学 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994, 173.
- [8] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1989, 112.

Sensitivity of Hexanitrohexaazaisowurtzitanine

OU Yü-xiang, WANG Cai, PAN Ze-lin, CHEN Bo-ren

(College of Chemical Engineering and Material Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The impact sensitivity, friction sensitivity, thermal sensitivity (explosion point) and sensitivity to electrostatic spark of HNIW were measured according to the Chinese National Military Standard (GJB). The obtained results are as follows: $H_{50} = 20 \sim 27$ cm (5kg hammer); friction sensitivity 100% ($90 \pm 1^\circ, 3.92 \pm 0.07$ MPa) or 92% ($80 \pm 1^\circ, 2.45 \pm 0.07$ MPa), explosion point 283.9°C (5s delay time); $V_{50} = 4.61$ kV, $E_{50} = 0.106$ J.

Key words: friction sensitivity; hexanitrohexaazaisowurtzitanine (HNIW); impact sensitivity; sensitivity to electrostatic spark; thermal sensitivity

(上接第 99 页)

A Study on Preparation of Ultra-fine Nitroamine Explosives by Using High-speed Impinging Stream

ZHANG Xiao-ning, XU Geng-guang, WANG Ting-zeng

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The sub-micron ultra-fine particles of nitroamine explosives (HMX and RDX) were prepared by using high-speed impinging stream. The fundamental principle and characteristic of this method were analyzed. The granularity and shape of the ultra-fine explosive particles obtained were tested with laser-sedimentograph and scanning electronic microscope.

Key words: impinging stream; particle distribution; ultra-fine explosive