

射流撞击粉碎法制备超细炸药颗粒原理分析

张小宁 徐更光 王廷增

(北京理工大学机电工程学院 北京 100081)

摘要 分析了射流撞击粉碎法制备超细炸药颗粒的原理。得出在射流撞击过程中, 颗粒之间冲击压力是引起颗粒粉碎的主要原因, 冲击波的作用加强了颗粒的粉碎。利用此方法制备出了亚微米级超细 HMX 和 RDX 高能炸药颗粒。

关键词 撞击流 射流 粉碎 超细颗粒 炸药

中图法分类号 O358 O313.4 *

1 引言

超细材料、特别是纳米材料科学技术, 近十年来极大地推动了材料学科的发展, 其制备技术倍受人们的关注, 成为热点技术之一^[1]。在它的推动下, 炸药领域的研究人员逐渐发现: 超细颗粒炸药与其同类的大颗粒相比在一些性能上发生了变化, 例如显示出爆速高、撞击感度低、爆轰传播更稳定等优点, 因而在引信传爆药、推进剂、爆炸逻辑网络等领域应用越来越受到重视^[2,3]。目前超细炸药制备方法主要有机械研磨法、气流粉碎法、化学重结晶法、超临界流体重结晶法^[4~7]。由于炸药的敏感、易爆特性, 上述方法在制备超细炸药颗粒时各有利弊, 颗粒平均粒度多在 $2 \sim 5\mu\text{m}$ 间, 目前仅有少数单位如美国 Mound 实验室报道将 TATB 制得纳米级, 俄罗斯报道用特殊工艺将 PETN 制得亚微米级, 暂时在这一领域处于领先地位。为深入研究亚微米、甚至纳米级超细炸药特殊的性能, 就需要寻找新的、更好的制备途径来实现这一目标, 这对开拓新品弹药具有很重要的意义。近年来利用炸药颗粒悬浮液射流的对撞产生高冲击压力来制备炸药超细颗粒的技术逐渐发展起来, 与气流粉碎不同的是, 炸药颗粒载体采用有利于炸药安全性的水介质, 制备过程安全, 产生的冲击压力也大, 粉碎效果更好。

我们利用此种方法对炸药的超细化制备技术进行了研究, 成功将 HMX 和 RDX 超细粉碎至亚微米级, 并发现超细炸药的撞击感度明显低于军标规定的大颗粒炸药。分析了含声波作用射流对撞法制备超细炸药的原理, 并给出了用此法制备超细 HMX 和 RDX 的研究结果。

2 射流撞击器结构与工作原理

2.1 射流撞击器结构

实验所用射流撞击器的主要部件是由两片金刚石晶片压制而成, 中心用激光打两个贯通

* 张小宁: 男, 1971 年 10 月生, 博士。

1998-09-10 收到原稿, 1999-01-26 收到修改稿。

的十字型交叉通孔, 如图 1 所示。通孔的孔径尺寸很小, 仅有 $50\mu\text{m}$, 以适于强化粉碎和分散。含炸药粗颗粒的悬浮液在这种构件中对撞时, 流速可达 1000m/s , 加载压力高达 1500MPa , 在这样高的压力下, 金刚石晶片间产生一定的应变并迅速恢复, 应变-回复过程在理论上产生一个强高压声波, 由于加载压力是脉冲式的, 经过计算, 声波的频率范围在 $0\sim20\text{MHz}$, 而由于其中频率处于超声波段的超声波可以产生空化效应^[8], 所以对颗粒的粉碎和分散具有一定的作用。

2.2 射流撞击粉碎原理

射流对撞器工作主要利用撞击流原理。撞击流是指两股流体沿轴线高速相向碰撞, 是一种很有意义而又很复杂的现象^[9]。对撞器采用了非常特殊的流动机构, 即两股非常靠近的等量液-固两相流沿同轴相向高速流动, 在中心点处撞击, 如图 2 所示。

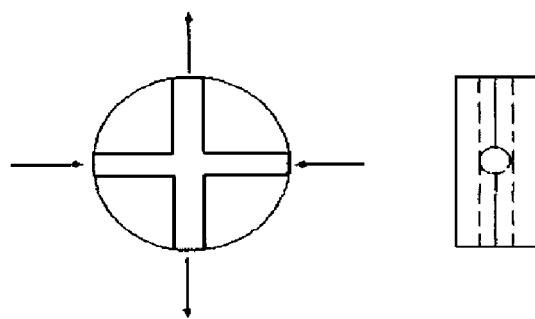


图 1 射流对撞器结构

Fig.1 The structure of jet impinging apparatus

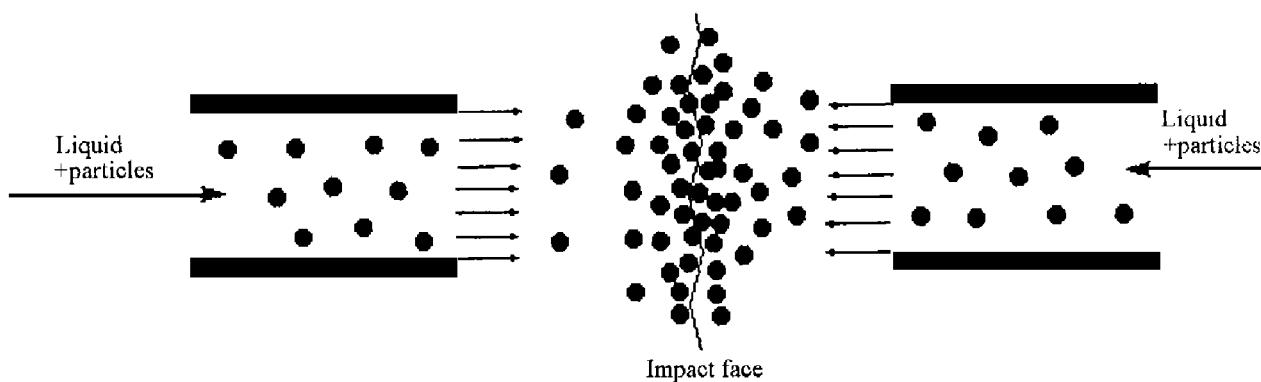


图 2 撞击流粉碎原理示意图

Fig.2 The principle of impinging streams crushing

射流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: 第一, 相间及颗粒之间的碰撞、互磨产生的冲击压力和剪切力造成颗粒的破碎; 第二, 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, 从而撞击区造成良好的混合。计算表明: 射流碰撞的结果导致产生一个高温高压、高速湍流区, 悬浮液体中相间的传递、颗粒间的碰撞以及破碎作用主要在这一区域中进行。

含声波作用射流对撞技术是对普通射流对撞技术的改进, 它将对撞器从原来整体式结构重新设计改为两片晶体对称压装组合, 如前所述。改进的结果使这种结构在高速射流碰撞过程中, 不仅能够产生强冲击、挤压、剪切力, 同时伴随产生强的声波作用, 使得加载的能量能够充分利用于颗粒的超细粉碎和分散。

利用射流撞击法制备超细颗粒具有粉碎粒度小、分布窄、不易混入杂质、高效、迅速的特点。具体实验中, 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超细颗粒的粒度大小及粒度分布, 其粉碎机理十分复杂。

3 影响颗粒粉碎因素分析

颗粒在外力作用下,其内部的原生裂纹将沿着晶界,节理面等弱面扩散,从而引起粉碎。当颗粒在撞击过程中时,其受力主要有:外加载压力,水流对颗粒的冲击作用和水楔作用,颗粒之间以及与管壁之间的摩擦、剪切作用,颗粒之间的冲击作用。

3.1 外加载压力

颗粒在加速及碰撞过程中始终受外加载压力 p_0 的作用。加载压力 p_0 一般在 500 ~ 2000MPa 范围,它的大小直接影响颗粒悬浮液的流动速度和其它作用力的大小。

3.2 水流对颗粒的冲击作用

假设颗粒在撞击面上瞬时静止,则水流冲击在静止颗粒上会产生滞留压力,该滞留压力是水流的轴向动压

$$p_s = \frac{1}{2} \rho_0 u_e^2 \quad (1)$$

式中: p_s 为滞留压力; ρ_0 为水流密度, 1000kg/m^3 ; u_e 为水流相对于颗粒的流动速度。

如水流相对颗粒的速度为 300m/s , 则 $p_s = 45\text{MPa}$ 。作用在颗粒上的滞留压力把水压入颗粒已有的裂隙中,从而形成逐渐增大的稠密裂隙,导致颗粒的压缩粉碎和水楔粉碎。

3.3 颗粒与管壁的摩擦粉碎

颗粒悬浮液在外加载压力的作用下得以加速,一般颗粒所达到的速度为水流速度的 $70\%^{[10]}$ 。颗粒在加速过程中与管壁之间发生摩擦,通常颗粒所受摩擦力与颗粒速度平方成正比,即

$$\tau_p = \frac{1}{8} \lambda_p \rho_p u_p^2 \quad (2)$$

式中: τ_p 为颗粒与管壁的摩擦应力; λ_p 为颗粒与管壁的摩擦系数。颗粒在管壁的摩擦力的作用下引起粉碎。一般炸药颗粒的密度在 1800kg/m^3 左右,取 $\lambda_p = 0.45$, $u_p = 700\text{m/s}^3$, $\tau_p = 50\text{MPa}$, 这与水射流对颗粒的冲击力大小相当。

3.4 颗粒之间的撞击粉碎

设颗粒间的撞击粉碎作用只在撞击面发生,并假设颗粒撞击后在轴向瞬间静止。若颗粒的质量为 m_p , 密度为 ρ_p , 波速为 c , 撞击时速度为 u_p , 颗粒在碰撞前所具有的动能为

$$T = \frac{1}{2} m_p u_p^2 \quad (3)$$

由于颗粒形状以及撞击时颗粒的姿态相当复杂,因此为了简化模型,假设颗粒形状为柱形,进行正碰撞,如图 3 所示。撞击发生时,在撞击面产生一强扰动,这个扰动在颗粒 1 上是逆 x 方向传播的冲击波,在颗粒 2 中是顺 x 方向传播的冲击波。

根据连续性条件可知,在撞击面上两颗粒的波后质点速度相同且为零。根据动量守恒条件可得颗粒间的冲击压力为

$$p_p = \rho_p \cdot D_s \cdot u_p \quad (4)$$

式中 p_p 为颗粒间的冲击压力, D_s 为冲击波波速。

由式(4)可知:颗粒间的冲击压力与颗粒速度、波速、密度成正比。一般非金属颗粒的波速在 4000m/s 左右,取 $\rho_p = 1800\text{kg/m}^3$, $u_p = 700\text{m/s}$, 则由式(4)可得颗粒的冲击压力为 5040MPa ,

比外加载压力大5倍, 比水流的滞留压力大10倍, 比颗粒与管壁的摩擦应力就更大。颗粒在如此大的压缩应力作用下, 会发生强烈粉碎。此外, 在冲击波后, 颗粒中还迅速产生一个稀疏波。稀疏波作用于颗粒时产生拉伸应力, 其大小与压缩波产生的应力相当, 能够导致颗粒间发生变形并粉碎, 所以颗粒间冲击产生的压缩粉碎以及稀疏波产生的拉伸粉碎作用是射流粉碎中最主要、最有效的粉碎作用, 其余的粉碎作用相对较小, 所以利用射流撞击粉碎颗粒时, 应该将水流视作颗粒的加速载体, 尽量提高颗粒速度以增大颗粒受到的冲击压力, 提高其粉碎效果。实际试验中, 提高水流流动速度主要依靠提高外加载压力来实现, 所以加载压力是工艺中最重要的影响因素。

4 加载压力与粉碎颗粒粒度的关系

水流在管道中的流动速度可根据伯努利方程求得

$$u_0 = \varphi \sqrt{2p_0 / \rho_0} \quad (5)$$

式中: u_0 为水流在管道中的流动速度, m/s; p_0 为外加载压力, Pa; φ 为速度系数。

作为颗粒的加速载体, 水流的速度决定了颗粒的速度, 颗粒在相撞时的速度 u_p 为

$$u_p = C_u u_0 = C_u \varphi \sqrt{2p_0 / \rho_0} \quad (6)$$

式中: u_p 为颗粒相撞时的速度, m/s; C_u 为水流加速颗粒的速度比例常数。

颗粒冲击碰撞时, 其在冲击压力作用下的应变能为

$$U = \frac{m_p p_p^2}{2 \rho_p E} \quad (7)$$

式中: E 为颗粒的弹性模量, Pa。

将(4)式代入(7)式, 得颗粒的应变能为 $U = m_p u_p^2 [\rho_p c^2 / (2E)]$ 。

波速、密度与弹性模量的关系为: $c^2 = E / \rho_p$ 。

所以冲击波后的应变能为

$$U = \frac{1}{2} m_p u_p^2 \quad (8)$$

与(3)式比较可知, 颗粒的动能全部转化为应变能。

颗粒粉碎后, 其应变能全部消耗掉, 完全转变为粉碎能, 所以单位质量物料被粉碎所消耗的能量为

$$A = U / m_p \quad (9)$$

将(6)式和(8)式代入(9)式得到颗粒的粉碎比能与加载压力的关系为

$$A = (C_u^2 \varphi^2 / \rho_0) p_0 \quad (10)$$

即颗粒的粉碎能与水射流压力成正比。

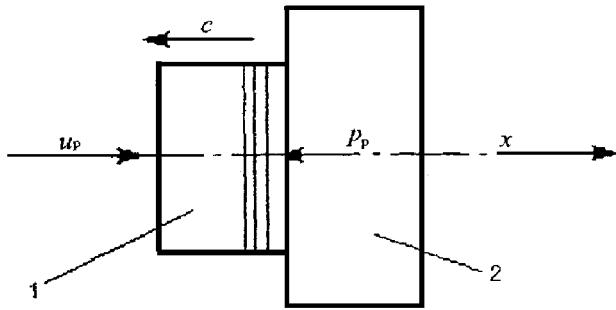


图3 颗粒之间的撞击示意图

Fig. 3 Schematic diagram of impact between particles

在粉碎阶段,颗粒群粉碎的能耗符合 Rittinger 定律,即

$$A = C_R (1/d_h - 1/D_h) \quad (11)$$

式中: C_R 为 Rittinger 常数, $N \cdot m^2/kg$; A 为颗粒群粉碎比能耗, $N \cdot m^2/kg$; D_h 、 d_h 分别为给料和产品的调和平均粒度,m。

上式中调和平均粒度的计算较复杂,可用算术平均粒度来代替,即

$$1/d_a = C_a A + 1/D_a \quad (12)$$

式中: D_a 、 d_a 分别为给料和产品的算术平均粒度,m; C_a 为按颗粒算术平均粒度计算的能耗比例常数, $kg/(N \cdot m^2)$ 。

将(10)式代入(12)式,得到粉碎产品算术平均粒度与加载压力的关系

$$1/d_a = C_p p_0 + 1/D_a \quad (13)$$

式中: $C_p = C_a C_u \varphi^2 / \rho_0$ 为粉碎产品算术平均粒度与加载压力比例常数,简称粉碎压力系数, $1/(Pa \cdot m)$ 。

对 HMX 来说,压力与体积中位粒径(D_{50}) 的关系如图 4 所示。

在 300~1500MPa 压力范围,循环处理次数一定的条件下,加载压力与体积中位粒度(D_{50}) 间的经验关系式为

$$1/D_{50} = 4.6 \times 10^{-4} p_0 + 1/D_a$$

其中 D_{50} 、 D_a 、 p_0 的单位分别为 μm 、 μm 、 MPa 。此式对 HMX 和 RDX 都基本适用。

由于压力是脉冲式加载的,因此循环处理次数也将影响颗粒粒度的大小及分布。在 1500MPa 压力下,循环处理次数与颗粒粒度的大小及分布的关系如图 5、图 6 所示。

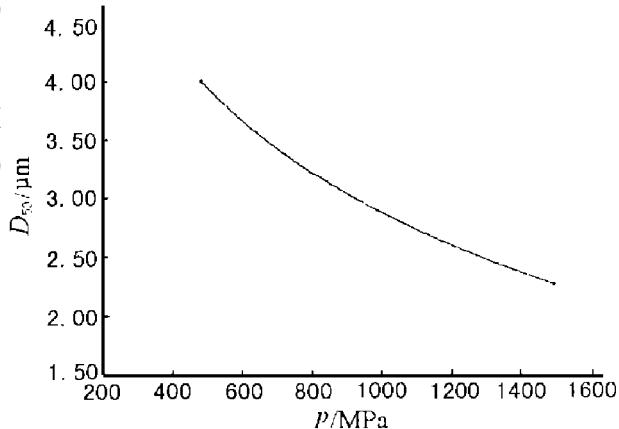


图 4 加载压力与 D_{50} 的关系

Fig.4 Relation of pressure and D_{50}

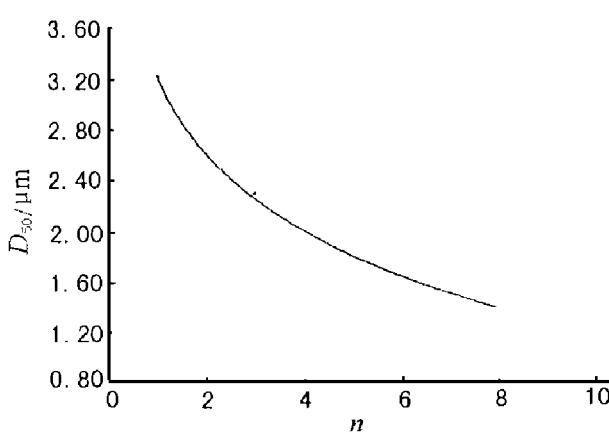


图 5 处理次数 n 与 D_{50} 的关系

Fig.5 Relation of processing times and D_{50}

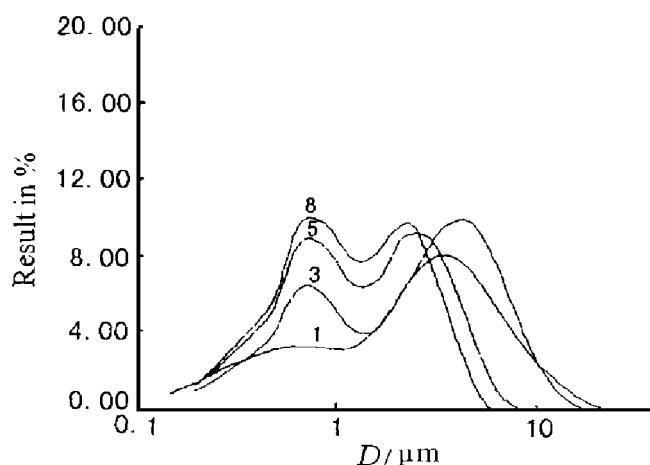


图 6 不同处理次数下 HMX 的粒度分布

Fig.6 Size dispersion of HMX under various processing times

循环处理次数与颗粒粒度大小的经验关系式为

$$D_{50} = -0.897 \ln n + 3.37$$

式中 D_{50} 的单位取 μm 。

从图中可以看到: 随着处理次数的增高, 颗粒的平均粒径减小、小颗粒峰增强、颗粒分布变窄。然而, 这并不意味着能够一味地通过增加压力和次数就可以制备出更细、甚至于纳米量级的超细颗粒, 测试结果表明, 小颗粒峰不随压力、次数增高继续下移。

颗粒的分散性在射流撞击粉碎法中也是一个很重要的影响因素。使用不同分散条件时, 所得超细颗粒的粒度、粒度分布是不同的, 所以实验设计中如何选择良好的分散体系是一个重要的研究课题, 这方面的研究读者可参阅相关文献, 在此不再赘述。

5 射流撞击粉碎法制备超细 HMX 和 RDX 的结果

利用含声波作用射流对撞法能有效地将高能军用炸药 HMX 和 RDX 粉碎成亚微米超细颗粒, 部分粉碎至纳米级。以 HMX 为例, 采用美国 Brookhaven 仪器公司 ZetaPlus 型动态激光散射粒度仪测试得粒度大小及分布数据如图 7 所示, 其中: 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 1057.8nm, 粒径小于 1μm 的约占 70%。

从实验数据来看, 射流撞击粉碎法所得超细炸药的平均粒度在亚微米级, 是目前各超细炸药制备方法中较好的一种, 而且它对于炸药的超细化制备来说是安全的, 所以这种方法具有一定的实际应用前景, 同样, 在民品超细颗粒材料的生产中它也具有很好的应用价值。

6 结 论

(1) 撞击流场中颗粒的粉碎主要发生在对撞区中点处狭窄的、高温高压、高速湍流区域中。

(2) 颗粒间冲击过程中的压缩粉碎以及稀疏波产生的拉伸粉碎作用是射流粉碎中最主要、最有效的粉碎作用, 所以射流撞击法制备超细颗粒时, 应尽量提高颗粒速度以增大颗粒之间的冲击压力, 提高粉碎效果。

(3) 超声波在射流撞击过程中可以加强颗粒的粉碎和分散作用。

(4) 含声波作用射流撞击法能有效地将 HMX 和 RDX 粉碎至亚微米级。

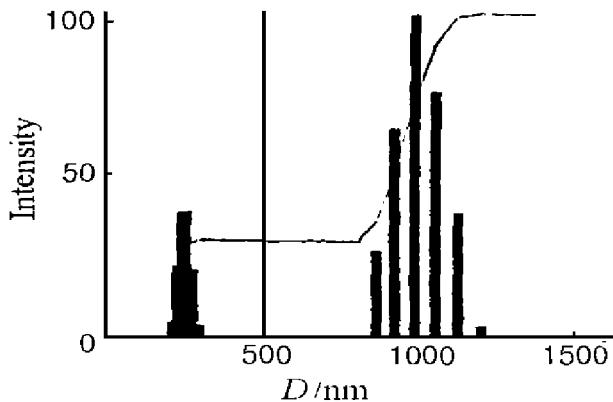


图 7 超细 HMX 粒度分布图

Fig. 7 Size dispersion of ultra-fine HMX

参 考 文 献

- 1 张立德,牟季美.纳米材料学.沈阳:辽宁科学与技术出版社,1991
- 2 Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL20 Performance Exceeds that of HMX and its Sensitivity is Moderate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22: 249 ~ 255
- 3 刘志建.超细材料与超细炸药技术.火炸药, 1995, (4): 37 ~ 40
- 4 李凤生.气流粉碎过程中的静电问题.化工进展, 1995, (2): 15 ~ 18
- 5 叶毓鹏,等.炸药结晶工艺学及其应用.北京:兵器工业出版社, 1995.
- 6 柯遵成.超临界重结晶过程及其应用.火炸药, 1997, (7): 45 ~ 46
- 7 于天文.用超临界流体技术制备炸药微粉.火工品, 1995, (1): 40
- 8 冯若,李化茂.声化学及其应用.合肥:安徽科学技术出版社, 1992.
- 9 Tamir A(以色列),著.撞击流反应器-原理和应用.伍沅译.北京:化学工业出版社, 1996.
- 10 江山.高压水射流粉碎颗粒机理和技术研究.北京科技大学博士后研究报告.1996.

ON THE PRINCIPLE OF IMPINGING STREAMS CRUSHING FOR PREPARATION OF ULTRA-FINE EXPLOSIVE PARTICLES

Zhang Xiaoning, Xu Gengguang, Wang Tingzeng

(Department of the Mechatronics Engineering, Beijing
Institute of Technology, Beijing, 100081)

ABSTRACT In this paper the principle of impinging crushing method for the preparation of ultra-fine particles of explosive is analyzed. The conclusion is that in the process of jet impinging crushing, the major factor of the particle's crushing is the high-speed impact among the particles. The effect of shock wave enhanced the crushing of particles. Then the sub-micron ultra-fine particles of HMX and RDX is obtained.

KEY WORDS impinging streams, jet, crush, ultra-fine particle, explosive