

文章编号: 1006-9941(2018)01-0066-09

纳米颗粒形状、尺寸、含量及颗粒级配对炸药悬浮液粘度影响的 DPD 模拟

周 阳¹, 李奕学², 钱 文¹, 何 碧¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中国工程物理研究院研究生院, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 采用耗散粒子动力学(DPD)模拟技术研究了纳米颗粒形状、尺寸、含量以及颗粒级配等因素对悬浮液体系粘度的影响。模拟结果显示,在纳米颗粒低含量情况下,纳米颗粒形状的影响基本可以忽略。随着纳米颗粒含量增加,悬浮液粘度也会随之上升;对于相同含量的纳米颗粒而言,尺寸越小,悬浮液粘度越大;添加纳米颗粒的行为不会改变基液粘度与温度之间的依赖关系;含量相同情况下,两种不同尺寸的纳米颗粒进行颗粒级配可以有效调整体系粘度。通过引入纳米颗粒溶剂化效应修正了传统的爱因斯坦粘度公式,将颗粒尺寸与含量的影响归于一个模型之中。该模型的修正使爱因斯坦粘度公式可以有效预测从纳米尺度到微米尺度的悬浮液粘度。

关键词: 炸药悬浮液; 纳米颗粒; 粘度; 耗散粒子动力学(DPD)**中图分类号:** TJ55; O64**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.008

1 引 言

武器战斗部弹药的内部缺陷主要产生于装药成型过程中,而弹药成型的基本特征是制备颗粒高度填充的炸药悬浮液体系。因此,对炸药悬浮液流动行为的调控,是控制缺陷、解决弹药安全与可靠性的关键因素之一^[1-2]。

炸药悬浮液体系主要包括三种: TNT(2,4,6-三硝基甲苯)为连续相的熔铸体系、聚合物为连续相的浇注体系、含纳米铝粒子的纳米悬浮液体系。针对上述三种体系,国内外研究者开展了大量的研究。Larsen 等^[3]发现 TNT/HMX 悬浮液粘度大于 10.5 Pa·s 时,弹头装药质量明显下降。随后 Billon 等^[4]研究了 TATB/TNT 悬浮液粘度与成型工艺的关系。McDonald 等^[5]提出通过去除高能固相颗粒表面水分的方法(实质是改变组分间相互作用),降低 TNT 悬浮液的粘度;但是增加了工艺复杂性和危险性。李子锋等^[6]通过添加酯类聚合物,以降低 TNT/RDX 熔铸体系的粘度,发现带有侧链结构添加剂的降粘效果较好。Hatch 等^[7]在 TNT/CL-20 体系中加入环烷烃或石蜡来降低粘度。通过颗粒级配降低炸药悬浮液粘度是较成熟的工艺方案,既可以保证高固相含量又可以调节

粘度。Avignon 等^[8]用 HMX 替代部分 RDX,使得 TNT/RDX 悬浮液体系流动性得到明显改善;采用共晶代替 RDX 流动改性效果更好。刘光烈等^[9]研究了 TNT/RDX/Al 熔铸炸药体系中固相颗粒尺寸对粘度的影响,发现将工业 RDX 粉碎至 180 目或采用 200 目 RDX 与 180 目 Al 级配,即可以减缓铝粉沉降速度,又能达到较好的装药效果。陈熙荣等^[10]研究了含有两种粒径颗粒的 TNT/RDX 悬浮液,分析了粒径分布对炸药悬浮液粘度的影响。Laroche 等^[11]研究了以 DNAN 为连续相的炸药悬浮液粘度与工艺的关系,并与 TNT 悬浮液进行了比对。唐桂芳等^[12]研究了 RDX/HTPB 炸药悬浮液中固相 RDX 颗粒级配对药浆流动性以及最终爆轰性能的影响。常双君等^[13]研究了颗粒级配对浇注 PBX 微观形貌的影响,进而获得了不同颗粒级配影响炸药撞击感度的定性结果。Wallace 等^[14]发现在浇注 PBX 体系中加入含能增塑剂在增加爆轰性能的同时又能降低体系的粘度。Ampleman 等^[15-16]通过原位聚合方法控制含能聚合物的分子量达到粘度调控的目的;而 Baroody 等^[17]则采用加入低粘度增塑剂的方式调控粘度。针对含有纳米颗粒的炸药悬浮液体系的研究较少,如 Teipel 等^[18-19]研究了石蜡油/纳米铝粒子悬浮液、HTPB/纳米铝粒子悬浮液的流动性。结果发现,随着铝粒子含量的增大,石蜡油/纳米铝粒子悬浮液表现出了明显非牛顿流体性质。相比于石蜡/铝悬浮液,HTPB/铝悬浮液的固含量

收稿日期: 2017-09-13; 修回日期: 2017-11-06

基金项目: 国家自然科学基金(11402241)

作者简介: 周阳(1980-),男,副研究员,主要从事计算含能材料学研究。e-mail: zhouy@caep.cn

可高达 50%,而且在很宽的剪切速率范围内都表现出牛顿流体性质。

近年来,纳米含能材料以其极高的能量释放速率等性能优势逐渐成为含能材料领域研究的热点^[20]。因此,探索含有纳米炸药颗粒的炸药悬浮液流动行为,可以为工程上设计和开发使用纳米炸药的装药体系提供理论上的支撑。本课题组前期采用耗散粒子动力学(DPD)介观尺度模拟方法开展了炸药悬浮液的流动行为研究^[21]。在此基础上,本研究采用 DPD 介观尺度模拟了 TNT 为流动相和 RDX 纳米颗粒为固相填充物的纳米炸药悬浮液粘度的影响因素,包括纳米颗粒的形状、尺寸、含量以及颗粒级配等。

2 方法与模型

2.1 耗散粒子动力学

耗散粒子动力学(DPD)方法是 20 世纪 90 年代初由 Hoogerbrugge 和 Koelman 发展的一种粗粒化的介观动力学模拟技术^[22],主要用来研究流体的动力学行为。DPD 方法与其它粗粒化方法相似,都要先对体系进行一定的粗粒化处理,从而增加研究体系的尺度。粗粒化后的粒子运动依然遵循 Newton 运动方程。为了能够描述聚合物体系而引入了珠-簧模型,使得 DPD 模型中粒子之间又增加了成键作用。描述成键作用的弹簧力 F^s 和键角力 F^a ,可以通过各自的势函数微分求得^[24]。

2.2 模型构建

将单个 TNT 分子粗粒化一个 DPD 珠子(N),引入截断半径 $r_c(6 \text{ \AA})$;构建 $15 r_c \times 15 r_c \times 15 r_c$ 的周期性模拟盒子,填入 1.7×10^4 个珠子 N,获得纯 TNT 熔体。采用 Lees-Edwards 周期性边界条件施加稳态线性速度场^[25],剪切粘度(η)可以由下式计算:

$$\eta = -\frac{\Theta_{\alpha\beta}}{\dot{\mu}} \quad (1)$$

式中, $\Theta_{\alpha\beta}$ 为应力张量 可以由 Irving-Kirkwood 模型计算获得,即

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_m} \sum_i \hat{p}_{i\alpha} \hat{p}_{i\beta} + \frac{1}{2V} \sum_{ij} F_{ij}^c(r_i - r_j) \beta \quad (2)$$

基于实验数据,构建 DPD 模拟温度 T^* 与真实实验温度 T 之间的函数关系(即一个 Boltzmann 分布)。这样,仅需要少量的实验数据或全原子模拟数据即可将 DPD 模型映射到一个真实体系。具体过程及其结果验证可以参见前期工作^[20]。

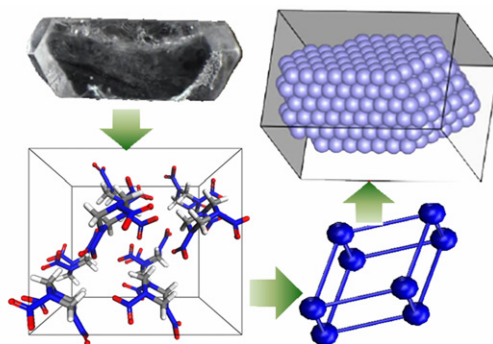


图 1 基于 RDX 晶体构建 DPD 粗粒化模型的流程示意图

Fig.1 A sketch map for building DPD coarse-grained model based on RDX crystal

在纯 TNT 熔体中加入高能固相颗粒构建炸药悬浮液 DPD 模型是本研究的前提,涉及到两个问题:一是固相颗粒的构建,二是 DPD 相互作用参数的计算。首先是单质炸药的粗粒化,以 RDX 为例,图 1 为基于 RDX 晶胞单元构建 DPD 粗粒化模型的流程,即用一个粒子来代表一个 RDX 分子;将晶胞单元中的 8 个分子看作一个整体,并且用这样的晶胞单元来代表一个 RDX 超细颗粒单元,再采用面心立方堆积构建不同形状的纳米颗粒。然后利用 $\alpha_{ij} = 15 + 1.45\chi_{ij}$ ^[23] 计算得到 RDX 与 TNT 的 DPD 相互作用参数。其中 χ_{ij} 为组分 i 和 j 的 Flory-Huggins 相互作用参数,可以通过下式计算获得^[26]:

$$\chi_{ij} = \frac{V_{\text{bead}}(\delta_i + \delta_j)^2}{kT} \quad (3)$$

式中, V_{bead} 是单个 DPD 珠子的体积, δ_i 和 δ_j 为纯组分的溶度参数。无论体积还是溶度参数都可以通过 SYNTHIA 模块(MS)计算得到。基于以上粗粒化模型和参数计算所得的模拟粘度与实验值可以很好的吻合,验证了粗粒化模型和参数的可靠性^[20,27]。

3 结果与讨论

3.1 纳米颗粒形状的影响

基于面心立方堆积分别构建了立方体(Cube)、圆柱形(Cylinder)、截锥体(Frustum)和四面体(Tetrahedron)四种形状的纳米颗粒,如图 2 所示。这些颗粒具有相同的体积,唯一的区别只是形状不同,或者说表面积不同。将这些不同形状的纳米颗粒分别放入纯 TNT 熔体中,构成纳米含能流体,经过非平衡 DPD 动力学计算后获得粘度变化规律。各自体系粘度随温度的变化结果如图 3 所示。

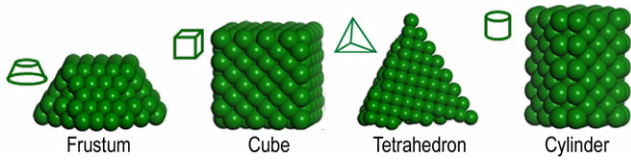


图2 四种形状的纳米颗粒 DPD 模型

Fig.2 DPD model for four shapes of nanoparticles

从图 3 可知, 4 种不同形状的纳米颗粒加入到纯 TNT 熔体中并没有改变体系粘度与温度之间的依赖关系, 依然满足阿伦尼乌斯方程^[27]。这与纳米流体研究的认识^[28-29]基本一致, 即温度仅影响基液粘度, 而与其中添加的纳米颗粒无关。

表 1 给出了对图 3 拟合所得的指前因子 k 和流动活化能垒 Q 值。流动活化能垒是指流体发生流动需要越过能量高度, 值越大表示流动越难以发生, 宏观表现为体系粘度增大。从表 1 中的 Q 值可以清楚的看

到, 在相同纳米颗粒含量的情况下, 含不同形状纳米颗粒的悬浮液几乎具有相同的流动活化能垒 Q 值; 但是随着纳米颗粒含量的增加流动活化能垒 Q 会逐渐增大。从图 3 和表 1 可知, 在相同含量的情况下, 纳米颗粒的形状基本不影响悬浮液的流动活化能垒, 也就是不影响悬浮液的粘度。这也符合纳米颗粒的基本物理事实^[28-29], 也就是说, 纳米悬浮液的粘度主要取决于颗粒含量。

3.2 纳米颗粒尺寸和含量的影响

由于纳米颗粒形状对纳米悬浮液粘度的影响几乎可以忽略, 因此本节仅研究球形纳米颗粒尺寸和含量对炸药悬浮液剪切粘度的影响。主要考察了两种尺寸 (4D 和 8D, 其中 D 为 DPD 约化单位) 和三种浓度 (7.9%、23.8%、39.7%) 情况下炸药悬浮液体系粘度变化的情况, 相应的结论如图 5 和表 2 所示。

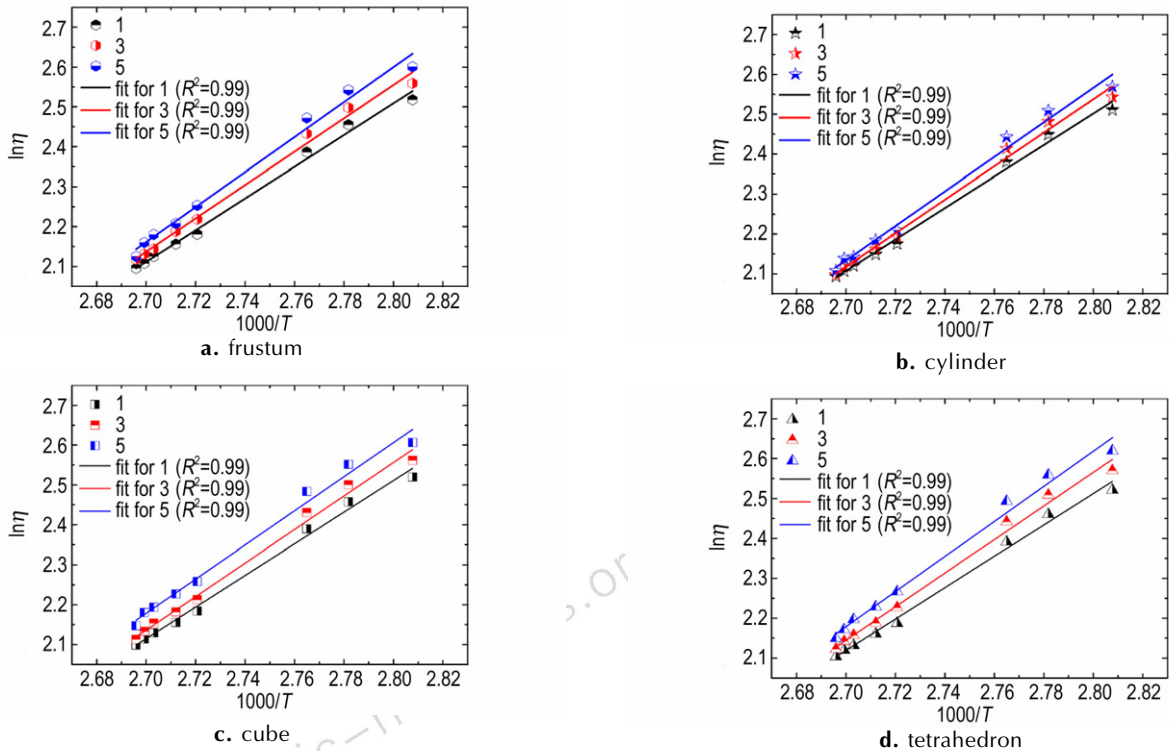


图 3 含有不同形状纳米颗粒的 TNT 悬浮液的粘度随温度演化结果 (其中 1、3、5 表示体系中纳米颗粒的个数)

Fig.3 Evolution of viscosity of TNT suspensions containing nanoparticles in different shape with temperature (1, 3, 5 represent the number of nanoparticles, respectively)

表 1 对图 3 拟合得到的指前因子 k 与流动活化能垒 Q

Table 1 The pre-exponential factor (k) and the flow activation energy (Q) in Fig.3

parameter	F_{nano}			CY_{nano}			Cu_{nano}			T_{nano}		
	1F	3F	5F	1CY	3CY	5CY	1CU	3CU	5CU	1T	3T	5T
$k / 10^{-4}$	1.81	1.07	0.63	1.95	1.00	0.71	1.88	1.01	0.86	2.05	0.99	0.62
$Q / 10^3$	3.97	4.18	4.38	3.94	4.19	4.33	3.96	4.20	4.28	3.93	4.21	4.39

Note: 1, 3, 5 represent the number of nanoparticles, respectively

从图 5a 中可以看到纯 TNT 流体的粘度与温度之间的依赖关系,表 2 给出的指前因子 k 和流动活化能垒 Q 分别为 3.13 和 3.76,其中流动活化能垒 Q 值与实验值^[27]吻合较好;仅指前因子 k 略有差异,但是与 Moore 的结果基本一致^[27]。上述结果也再次证明了构建的 DPD 模型可以很好的描述纯 TNT 流体的粘度与温度的对应关系。此外,从图 5b 和图 5c 以及表 2 的拟合结果中,可以看到随着球形纳米颗粒含量的增加,其悬浮液的流动活化能垒 Q 值也在不断增加,如对于颗粒 4D 来说,浓度从 7.9%增加到 39.7%时其悬浮液的流动活化能垒 Q 从 4.0 增加到 4.4。也就是说,

如果 TNT 悬浮液想获得更高的固相含量(通常这也是炸药悬浮液的高能量密度的要求),就不得不牺牲更多的流动性。

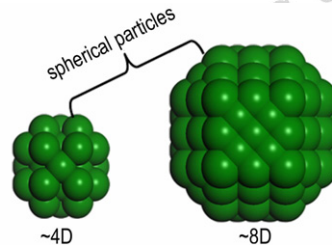


图 4 球形纳米颗粒的 DPD 模型

Fig.4 DPD model of spherical nanoparticles

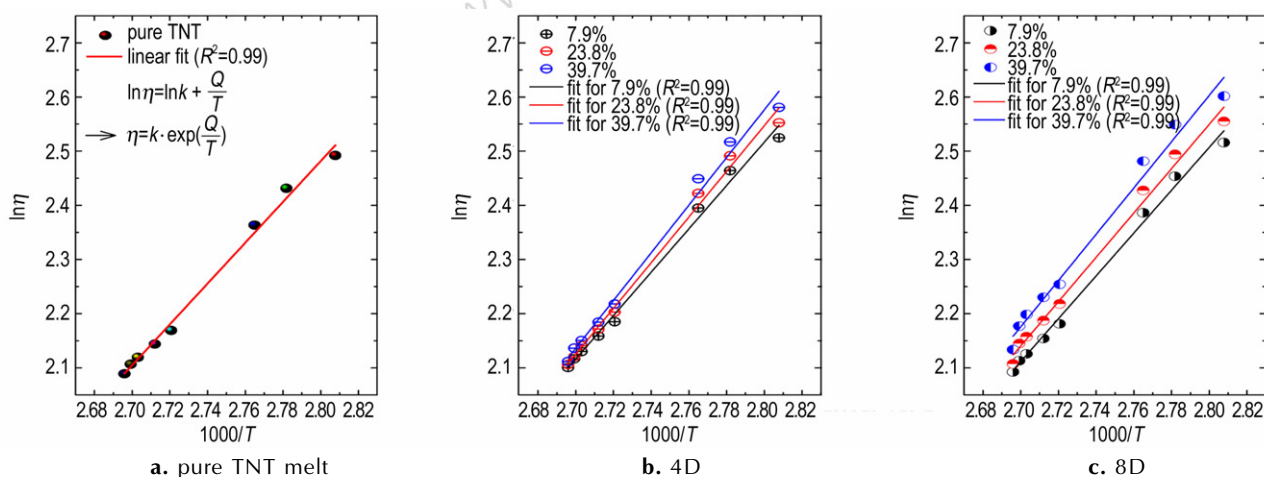


图 5 含有两种球形纳米颗粒 (S4 和 S8) TNT 悬浮液的粘度随温度演化结果

Fig.5 Evolution of the viscosity of TNT suspensions containing two spherical nanoparticles with temperature

表 2 图 5 中指前因子 k 与流动活化能垒 Q

Table 2 The pre exponential factor (k) and the flow activation energy (Q) in Fig. 5

parameter	pure TNT melt			4D			8D		
				7.9%	23.8%	39.7%	7.9%	23.8%	39.7%
$k/10^{-4}$	5.41 ^[27]	3.46 ^[27]	3.13	1.68	0.95	0.59	1.90	1.35	0.86
$Q/10^3$	3.57 ^[27]	3.72 ^[27]	3.76	4.00	4.22	4.40	3.96	4.09	4.27

实际上,从实验角度来说,通过比较剪切粘度值来说明纳米颗粒尺寸和含量因素的直接影响效果更好。因此,图 6 又直观的给出了两种温度下纳米颗粒不同尺寸和含量对炸药悬浮液粘度的影响结果。由图 6 可知,在 83.1 °C 以及含量相同的条件下,随着颗粒含量的增加,TNT 悬浮液体系的粘度也线性增加;但是颗粒尺寸的影响并不明显。当温度增加到 95.6 °C 后,颗粒含量的影响规律没有发生变化。但是颗粒尺寸的影响就不同了,随着温度的增加含有颗粒尺寸稍大的 8D 的悬浮液的粘度显著大于了相同体积分数下含有

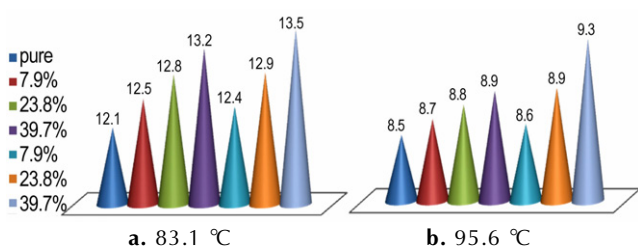


图 6 含球形纳米颗粒 (4D 和 8D) 的 TNT 悬浮液粘度与颗粒含量的关系

Fig.6 Relationship between viscosity and particle size of TNT suspensions containing 4D and 8D nanoparticles

4D 的悬浮液, 如浓度为 23.8% 时, 8D 的悬浮液粘度 $\eta = 9.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 而 4D 的 $\eta = 8.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; 而浓度为 7.9% 时, 4D 和 8D 的粘度值基本没有太大差异。从热运动的角度来说, 当温度升高时 TNT 分子的热运动在不断加强, 相比于尺寸较大的颗粒 8D, TNT 分子更容易推动尺寸较小的 4D 与其一起运动, 因此温度较高时尺寸较小的 4D 比较大的 8D 的运动能力较强, 这可以定性解释上述现象, 但仅限于纳米颗粒尺寸和稀溶液条件下。

3.3 纳米悬浮液粘度的理论预测模型

现有的经典粘度计算公式多数是由 Einstein 粘度理论预测模型演变而来, 如表 3 所列。但这些公式大都只适用于毫米或微米级粒子的悬浮液体系, 且仅考虑了粒子含量对粘度的影响。为准确预测含能纳米悬浮液的粘度, 本研究对 Einstein 粘度理论预测模型进行了修正。

表 3 4 种经典粘度理论模型

Table 3 4 kinds of classical viscosity model

authors	equation	Ref
Einstein	$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi)$	[30]
Batchelor	$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi + 5.2\phi^2)$	[31]
Zuzovsky	$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi / (1 + 0.862\phi - 2.286\phi^{5/3}))$	[32]
Brinkman	$\eta = \eta_0 (1 - \phi)^{-2.5}$	[33]

图 7 给出了 TNT 纳米悬浮液粘度随含量的演化规律, 并考察了纳米颗粒尺寸 (R 为 5, 8, 10, 12, R 为均化单位) 的影响; 图 7 还另外给出了 Einstein、Batchelor、Zuzovsky 和 Brinkman 四种粘度计算公式的计算值 (在低浓度的情况下, 基本为直线), 由图 7 可以看出, 计算预测结果明显小于 DPD 模拟值, 这也与实验结论一致, 即现有 Einstein 类粘度计算公式会低估纳米流体的粘度值。通过对图 7 中粘度变化曲线的分析, 发现悬浮液粘度对浓度具有很好的线性关系, 并且在相同体积分数下, 随着颗粒尺寸的增大, 流体粘度减小, 并不断逼近 Einstein 公式的预测结果。这说明纳米悬浮液粘度与颗粒尺寸成反比。

纳米颗粒在溶剂中的体积会有所增大, 这可以归结于两个原因 (如图 8 所示)^[34]: 一是纳米颗粒的团聚 (图 8a), 二是纳米颗粒产生的溶剂化效应 (图 8b)。在浓度较高时, 纳米颗粒很容易发生团聚导致体积增大, 同时还会令形状发生改变而偏离球形, 这是导致纳米流体粘度增加的重要原因。在稀溶液中, 不可能发生明显的团聚现象; 因此, 本研究将其体积增大归结

于纳米颗粒的溶剂化效应。由于纳米粒子比表面积很大, 表面能很高, 其表面会很容易吸附一层或多层溶剂分子, 使其体积分数增大。

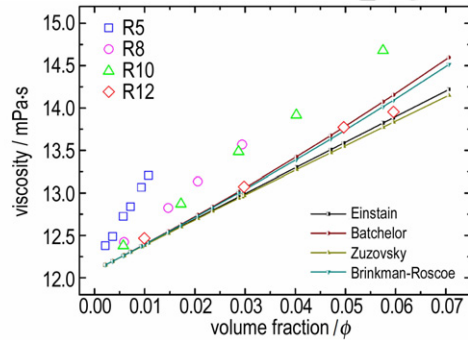


图 7 TNT 纳米悬浮液粘度与颗粒含量以及尺寸的对对应关系
Fig.7 Relationship between viscosity of TNT nano suspension and particle content and size

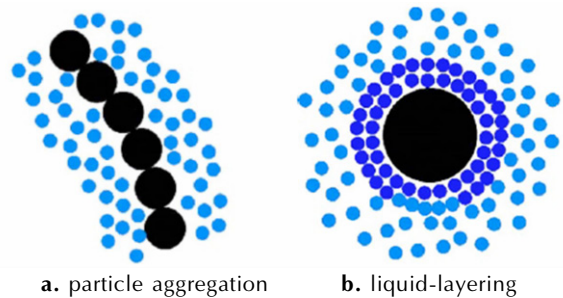


图 8 纳米颗粒团聚与溶剂化的示意图^[34]
Fig.8 Schematic diagram of agglomeration and solvation of nanoparticles^[34]

为此, 可引入一个大于 1 的补偿系数 λ 来修正经典粘度计算公式。Einstein 类粘度计算公式 (表 3) 仅有一个自变量, 即体积分数 ϕ 。因此, 提出一个“有效体积分数 ϕ_{eff} ”的概念, 使 $\phi_{\text{eff}} = \lambda \cdot \phi$ 。然后, 对 $R = 5, 8, 10$ 和 12 (R 为约化单位) 四种颗粒尺寸的粘度数据 (图 7) 进行了拟合, 结果列于表 4 中。

表 4 补偿系数 (λ) 拟合结果及其与颗粒尺寸的关系

Table 4 Fitting results of compensation coefficient (λ) and its relationship with particle size

R	λ				λ_{ave}	standard error
	Einstein	Batchelor	Zuzovsky	Brinkman		
5	3.51	3.30	3.36	3.33	3.38	0.09
8	1.68	1.55	1.58	1.56	1.59	0.06
10	1.51	1.34	1.37	1.34	1.39	0.08
12	1.08	0.97	1.00	0.98	1.01	0.05

可以发现 4 种 Einstein 粘度计算公式的拟合补偿系数 λ 几乎相等, 最大方差为 0.09; 而且每个方程都

有相同的规律即补偿系数 λ 随着颗粒半径的增大而不断趋近 1。因此,对补偿系数 λ 与颗粒半径 R 进行了指数函数形式的拟合,使其符合上述规律,得到如下形式:

$$\lambda = Ae^{-R/B} + 1 \quad (4)$$

取表 4 中的平均值 λ_{ave} ,得到拟合系数 $A=21.2$, $B=2.82$,相关系数 $R^2=0.988$,说明本拟合函数的可靠性。将该补偿系数(4)带入 Einstein 粘度计算公式中,即可得到下面的方程:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + (53e^{\frac{-R}{2.82}} + 2.5) + \phi \quad (5)$$

式中, η 为纳米悬浮液的粘度, $mPa \cdot s$; η_0 为基液粘度, $mPa \cdot s$; R 为纳米颗粒的半径(DPD 约化单位); ϕ 为纳米颗粒的含量,%。这样,就在传统的 Einstein 粘度计算公式的基础上引入了颗粒尺寸 R 的信息;而

且可以发现,随着颗粒尺寸 R 的逐步增大, λ 值逼近 1,也就是方程(5)将回归于标准 Einstein 粘度方程(表 3)。为了进一步验证修正的 Einstein 类粘度计算方程的可靠性,采用方程(5)以及其它三个方程的修正形式(这里没有给出)计算了四种颗粒尺寸($R=5, 8, 10, 12$)全部体积分数下的粘度值,并与 DPD 模拟结果进行了对比,结果如表 5 所示。可以看出,通过修正后的 Einstein、Batchelor、Zuzovshy 和 Brinkman 粘度公式计算获得的粘度值与 DPD 模拟结果非常一致,最大误差不超过 5%。可以说,引入补偿系数 λ 修正 Einstein 类粘度方程中的唯一变量体积分数 ϕ ,然后通过补偿系数 λ 建立 ϕ 与颗粒尺寸 R 之间的函数关系,可以实现颗粒尺寸 R 与颗粒含量 ϕ 两个变量统一于一个物理模型。

表 5 修正后的爱因斯坦类粘度理论模型预测结果与 DPD 模型模拟结果对比

Table 5 Comparison of the predicted results of the modified Einstein-like viscosity theory model with the DPD model

number of nanoparticles	R	ϕ	DPD	Einstein	Batchelor	Zuzovsky	Brinkman
3	5	0.0022	12.378	12.305	12.308	12.304	12.308
5	5	0.0036	12.486	12.451	12.460	12.448	12.459
8	5	0.0058	12.725	12.670	12.694	12.663	12.691
10	5	0.0072	12.838	12.816	12.853	12.805	12.848
13	5	0.0093	13.067	13.036	13.098	13.017	13.090
15	5	0.0108	13.207	13.182	13.264	13.158	13.255
2	8	0.0059	12.422	12.377	12.382	12.374	12.382
5	8	0.0147	12.824	12.812	12.849	12.801	12.844
7	8	0.0206	13.136	13.103	13.174	13.082	13.166
10	8	0.0294	13.569	13.539	13.684	13.501	13.671
1	10	0.0058	12.378	12.305	12.309	12.304	12.308
3	10	0.0172	12.872	12.744	12.774	12.735	12.770
5	10	0.0287	13.486	13.183	13.266	13.159	13.257
7	10	0.0402	13.917	13.622	13.785	13.580	13.770
10	10	0.0575	14.679	14.282	14.614	14.210	14.595
1	12	0.0099	12.466	12.419	12.427	12.416	12.425
3	12	0.0298	13.074	13.085	13.154	13.065	13.146
5	12	0.0496	13.773	13.751	13.941	13.703	13.926
6	12	0.0596	13.953	14.084	14.358	14.021	14.340

3.4 纳米颗粒级配的影响

在炸药配方设计中,要求药浆(悬浮液)必须具有较好的流变性以满足浇注等工艺的需要;同时为追求高效毁伤,也需要提升装药密度即增加固相含量。当固相含量增大,悬浮液粘度也同时增大;固相含量超过某一范围,会导致药浆分层不利于浇注。而颗粒级配成为解决这一矛盾的有效手段之一^[12-13]。因此研究了两种尺寸纳米颗粒的级配对 TNT 悬浮液粘度的影响。共设计了四种颗粒级配条件,即 R5/R8、R5/

R10、R8/R10 和 R8/R12。在保证总的体积分数不变的情况下(分别为 39.7%,77.5%,82.6%),调整两种颗粒之间的比例,以获得不同的组成,不同组成的粒度见图 9。

从图 9 可以发现 R5/R8 颗粒级配对悬浮液粘度的影响,是随着大颗粒 R8 含量的增加而不断减小;但是,没有低于全是 R8 颗粒时的粘度值;R8/R12 的级配也有相似的结论。但是,R5/R10 级配则出现了不同情况。首先从整体趋势来看,悬浮液粘度随着大颗

粒 R10 含量的逐步增加,向只有颗粒 R10 时的粘度值靠近;但在组成比例 $\phi_{R5}/\phi_{R10}=0.67$ 时,粘度出现了极小值,即小于两种单峰颗粒尺寸分布的情况。在 R8/R10 的级配中也发现了相似的现象,即 $\phi_{R5}/\phi_{R8}=0.25$ 时,体系粘度值出现了极小值。

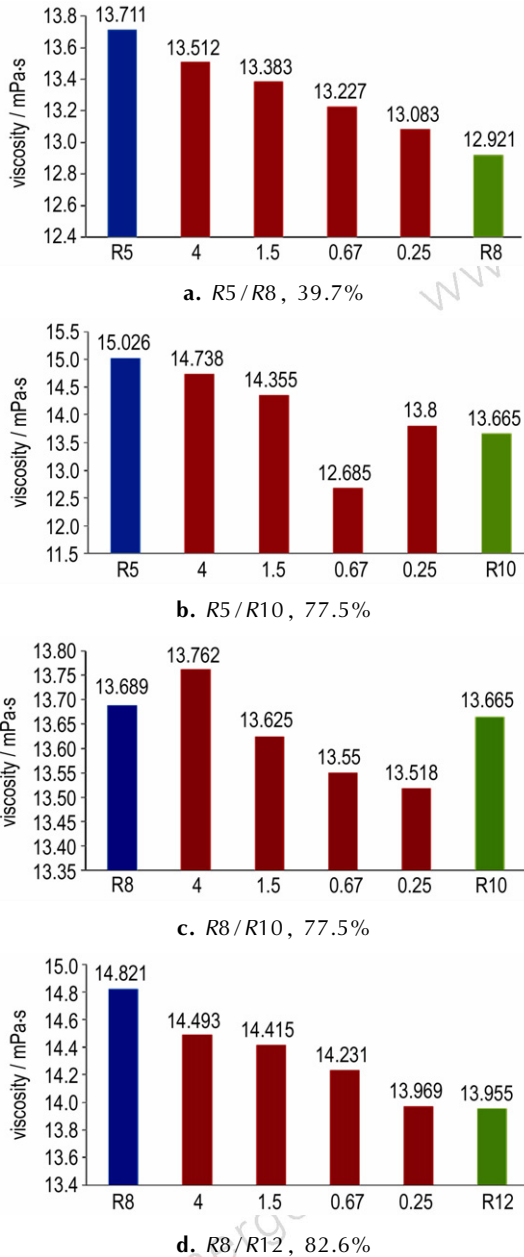


图9 不同体积分数下颗粒级配对 TNT 纳米悬浮液粘度的影响
Fig.9 Influence of particle size matching on viscosity of TNT nano suspension with different volume fraction

以上现象说明,纳米尺寸颗粒的级配也能很好的实现流体粘度与颗粒含量之间的调节。实际上,颗粒级配是一个颗粒堆积(或排列)问题,即按紧密排列原则,在有较大尺寸颗粒堆积的体系中,加入粒径较小的颗

粒填充在大颗粒之间的空隙中,达到增加体系堆积密度的目的。因此,想要找到最佳级配组合或级配对粘度的影响规律,单凭少量的几种级配组合是远远不够的。由于模拟方法与计算资源的限制,本研究所构建的模拟体系相对较小,难以匹配出更多的级配组合,因此这里只是作方法上的探索,得到了初步结论,如要找到颗粒级配对粘度影响的定量规律,则需要更大的模拟体系。

4 结论

(1)在纳米颗粒含量较低的情况下,纳米颗粒形状对悬浮液体系粘度的影响基本可以忽略。纳米颗粒含量的增加会显著提升悬浮液粘度。相同含量情况下,纳米颗粒尺寸越小,悬浮液粘度越大。添加纳米颗粒的行为并不会改变悬浮液粘度与温度之间的依赖关系,即温度仅通过调控基液粘度来影响悬浮液体系的粘度。

(2)针对爱因斯坦类粘度理论公式普遍低估纳米悬浮液体系粘度的问题,通过考虑纳米颗粒溶剂化效应,引入“有效体积分数”的概念来修正传统的粘度理论公式,即纳米颗粒有效体积分数等于补偿系数 k 乘以原体积分数 ϕ 。为此,在不改变该类模型物理本质的前提下,将颗粒尺寸与含量统一于一个模型之中。修正后的爱因斯坦理论预测模型可以有效预测从纳米到微米尺度的悬浮液粘度。

(3)最后探索了颗粒级配对体系粘度的影响。在总体积分数不变的情况下,两种不同尺寸的纳米颗粒按不同的比例进行颗粒级配,再增加固相含量的基础上,也能有效降低纳米流体的粘度。研究结果对熔铸炸药的配方设计及装药工艺设计具有参考意义。

参考文献:

- [1] 李敬明, 田勇, 张伟斌, 等. 炸药熔铸过程缩孔和缩松的形成与预测[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 17-20.
LI Jing-ming, TIAN Yong, ZHANG Wei-bin, et al. Formation and prediction of shrinkage hole and shrinkage porosity in explosive during casting process[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 17-20.
- [2] 黄勇, 郑保辉, 谢志毅, 等. 熔铸炸药加压凝固过程研究[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 25-29.
HUANG Yong, ZHENG Bao-hui, XIE Zhi-yi, et al. Pressured solidification process of melt cast explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Material (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 25-29.
- [3] Larsen W F. The use of low viscosity 70/30 octal in dragon warheads M224 [R]. AD-A053473, 1977.

- [4] Billon H H, Parry M A. The Viscosity of TATB Types A and B Suspensions in Molten TNT: General Characteristics [R]. AD-A264038, 1991.
- [5] McDonald L. Process of conditioning particulate materials for use in organic explosives, USP 3403061 [P]. 1968.
- [6] 李子锋, 徐军培, 宋正刚. 添加剂对 B 炸药流变学性质的影响 [J]. 火工品, 2001, 4(1): 29-31.
LI Zi-feng, XU Pei-jun, SONG Zheng-gang. Effects of Additives on Rheology Property of COMP B [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2001, 4(1): 29-31.
- [7] Hatch R L. Method for processing explosives containing 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.0]-dodecan (CL-20) with naphthenic and paraffinic oils USP 6736913 [P]. 2004.
- [8] Avignon J V, Ousset R A. Explosive composition containing TNT, HMX, and RDX USP3785889 [P]. 1974.
- [9] 刘光烈. 梯黑铝熔注装药防止铝粉沉降的技术措施 [J]. 南京理工大学学报, 1996, 20(2): 120-123.
LIU Guang-lie. Technical measures to slow down the deposit of Aluminum powder in TNT-RDX-Al casting charge [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 1996, 20(2): 120-123.
- [10] 陈熙荣, 许丽云, 陈书言, 等. 炸药性能与装药工艺 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1988.
CHEN Xi-rong, XU Li-yun, CHEN Shu-yan, et al. Properties and charging technology for explosives [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1988.
- [11] Laroche I, Pelletier P, Lavigne D. Processing studies of new melt-pour explosive formulations [C] // 39th Int Annual Conference of ICT, 2008.
- [12] 唐桂芳, 王晓峰, 李巍. 浇注 PBX 的低易损性能研究 [J]. 含能材料, 2003, 11(3): 163-165.
TANG Gui-fang, WANG Xiao-feng, LI Wei. Study on Low Vulnerability of Cast PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 163-165.
- [13] 常双君, 赵芦奎, 杨雪芹, 等. PBX 浇注炸药撞击感度的影响因素研究 [J]. 火工品, 2010, 3(1): 44-46.
CHANG Shuang-jun, ZHAO Lu-kui, YANG Xue-qin, LIU Ai-chuan. Study on Influence Factors of Impact Sensitivity of PBX Cast Explosive [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2010, 3(1): 44-46.
- [14] Wallace I A, Braithwaite P C, Neidert J B. Plastisol explosive USP 5468313 [P]. 1995.
- [15] Ampleman G, Brousseau P. Insensitive melt cast explosive compositions containing energetic thermoplastic elastomers EP1167324 [P]. 2005.
- [16] Ampleman G, Marois A, Brousseau P, et al. Preparation of energetic thermoplastic elastomers and their incorporation into greener insensitive melt cast explosives [C] // 43th Int Annual Conference of ICT, 2012.
- [17] Baroody E E, Gotzmer C, Adolph H G. Energetic melt cast explosives USP 5949016 [P]. 1999.
- [18] Teipel U, Forter-Barth U. Rheology of suspensions with aluminum nano-particles [J]. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2009, 1(5): 43.
- [19] Teipel U. Energetic Materials [M]. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [20] 王昕. 纳米含能材料研究进展 [J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 29-32.
WANG Xin. Advance in Nanometric Ingredients and Nanocomposites of Energetic Materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 29-32.
- [21] Zhou Y, Li Y, Qian W, et al. Dissipative particle dynamics simulations of the viscosities of molten TNT and molten TNT suspensions containing nanoparticles [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2016, 22(1): 216-223.
- [22] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics [J]. *Europhysics Letters*, 1992, 19(3): 155-160.
- [23] Groot R D, Warren P B. Dissipative particle dynamics bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 107(11): 4423-4435.
- [24] Zhou Y, Long X P, Zeng Q X. Dissipative particle dynamics studies on the interface of incompatible A/B homopolymer blends in the presence of nanorods [J]. *Polymer*, 2011, 52(6): 6110-6116.
- [25] Allen M P, Tildesley D J. Computer simulation of liquids [M]. Clarendon, Oxford, 1987.
- [26] Zhou Y, Long X P, Zeng Q X. Simulation Study of the Morphologies of Energetic Block Copolymers Based on Glycidyl Azide Polymer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(2): 480-486.
- [27] Parry M A, Billon H H. A note on the coefficient of viscosity of pure molten 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) [J]. *Rheol Acta*, 1988, 27(3): 661-663.
- [28] Lee S W, Park S D, Kang S, Bang I C, Kim J H. Investigation of viscosity and thermal conductivity of SiC nanofluids for heat transfer applications [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54(1-3): 433.
- [29] Namburu P K, Kulkarni D P, Misra D, Das D K. Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2007, 32(2): 397.
- [30] Einstein A. Investigations on the theory of the Brownian movement [M]. Dover, New York, 1956.
- [31] Batchelor G K. The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1977, 83(1): 97.
- [32] Zuzovsky M, Adler P M, Brenner H. Spatially periodic suspensions of convex particles in linear shear flows. III. Dilute arrays of spheres suspended in Newtonian fluids [J]. *Physics of Fluids*, 1983, 26: 1714.
- [33] Brinkman H C. The Viscosity of concentrated suspensions and solutions [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1952, 20(4): 571.
- [34] Dzwinel W, Yuen D A. Mesoscopic dispersion of colloidal agglomerate in a complex fluid modelled by a hybrid fluid - particle model [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 247: 463.

DPD Simulations on the Effect of Nanoparticle Shapes, Sizes, Contents and Gradations on the Viscosity of Energetic Suspensions

ZHOU Yang¹, LI Yi-xue², QIAN Wen¹, HE Bi¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. Graduate School, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Controlling the fluid behaviors of energetic suspensions is one of the crucial technologies for controlling the inner defects of munitions. Considering the lack work on energetic suspensions with nanoparticles, dissipative particle dynamics (DPD) simulation technology was used to investigate the influences of particle shape, size, content and gradation on the viscosity of energetic suspension systems in this paper. It shows that the influence of the particle shape can be neglected in the case of low contents. With the increase of the content of nanoparticles, the viscosity of the suspension rises accordingly. For a same amount of nanoparticles, the smaller the size, the greater the viscosity of the suspension. The addition of nanoparticles does not change the dependence of the system viscosity on the temperature. For the same content, the particle gradation of two different sizes of nanoparticles can effectively adjust the viscosity of the system. By introducing the solvation effect of nanoparticles, the traditional Einstein viscosity calculation formula is corrected to be more efficient. The particle size and content are both introduced to a model to effectively predict the viscosity of fluids ranging from nano- to micro-scale.

Key words: energetic suspension; nanoparticles; viscosity; dissipative particle dynamics (DPD)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.008

* 读者·作者·编者 *

《含能材料》“损伤与点火”专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部