

文章编号: 1006-9941(2001)04-0161-04

颗粒级配技术及其在含能材料中的应用

黄辉

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 在固液相填充复合体系中, 采用合理的颗粒级配可使颗粒排列更加紧密, 提高堆积密度。常用的颗粒级配方法主要是半经验法, 依靠实验来确定, 工作量大。采用混料回归设计, 建立颗粒级配模型, 优化级配比例, 获得了最佳颗粒级配, 提高了悬浮体系的固相含量。

关键词: 含能材料; 颗粒级配; 模型

中图分类号: O24; TQ560

文献标识码: A

1 引言

固体填料的颗粒级配是一个十分重要的课题。在涉及固体颗粒填充的体系中, 存在颗粒的堆积(或排列)问题。颗粒形状、尺寸及粒径分布对颗粒的堆积有直接影响。为了获得最紧密的颗粒排列, 通常采取颗粒级配, 即小尺寸的颗粒填充到大尺寸颗粒的空隙中。

早期的颗粒级配研究主要有最紧密排列理论^[1], 它建立在球形颗粒的基础上, 是一种连续级配方式。后来有人提出一些半经验法^[2,3], 对理想模型进行适当修正, 但仍与实际情况有较大差异。常用的级配方式, 主要采用间断级配法, 一般是通过实验方法来确定, 工作量较大。

我们对常用的双级配和多级配模型进行优化设计, 应用混料回归设计方法^[4], 将固相填料的颗粒级配与悬浮体系的流变性能相关联, 进行优化设计和试验, 得到颗粒级配的流变模型, 使悬浮体系的固相含量高达90%, 体系具有优良的流变性能, 表观粘度小于450 Pa·s。

2 颗粒级配模型

颗粒级配理论实际上是一种“钻空隙”理论。按最紧密排列理论, 在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空隙中, 再在大、小颗粒之

间余下的空隙中, 填充粒径更小的颗粒……直至颗粒间的空隙率达到最小, 体系的堆积密度为最大。这是一种连续级配方式, 其排列的平面示意图如图1所示。

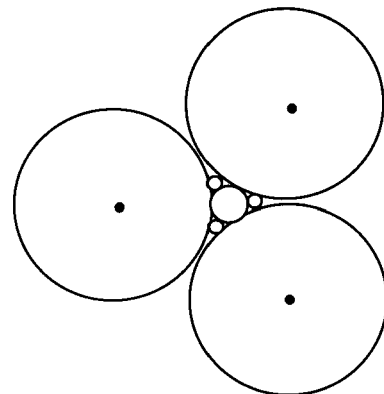


图1 颗粒紧密排列示意图

Fig. 1 Close arrangement diagram of particles

显然, 颗粒级配问题就是要求出大小粒径的颗粒分数之和为1的最佳级配组合, 包括最佳级配数、颗粒的尺寸比和体积分数(即级配比例)。

2.1 双级配模型

在一般情况下, 采用双级配模型最为简单, 即采用大、小两种尺寸的颗粒进行级配。

对理想的均一球形颗粒, 堆积主要有两种排列模型, 即正方体型和三角体型, 理论计算可得到均一球形颗粒堆积的空隙率 ϵ_0 , 在紧密排列时 $\epsilon_0 = 25.95\%$, 自由排列时 $\epsilon_0' = 47.64\%$, 对应固体颗粒的体积分数 V_0 分别为74.05%和52.36%。

对于双级配颗粒填充体系, 设大颗粒直径为 d_1 , 在紧密排列时, 允许自由填入大颗粒之间空隙的小颗

收稿日期: 2001-05-15; 修回日期: 2001-07-26

作者简介: 黄辉(1961-), 男, 研究员, 主要从事低易损性炸药研究和炸药精密装药技术研究等工作。

粒直径为 $d_2 = 0.154d_1$ ，而在大颗粒自由排列时可自由填入空隙的小颗粒直径为 $0.414d_1$ ，这种不紧密的排列情况实际上就存在干涉现象。

设：大、小颗粒堆积的空隙率分别为 ε_1 、 ε_2 ，大小颗粒所占的体积分数为 ϕ_1 、 ϕ_2 ，

$$\text{则} \quad \begin{cases} \phi_1 = \frac{1 - \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \\ \phi_2 = \frac{(1 - \varepsilon_2) \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \end{cases} \quad (1)$$

大、小颗粒级配后，体系的空隙率为 ε_m

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{1 - \varepsilon_1}{[1 + \varepsilon_1(2.62K - 1.62K^2)\phi_1]} \quad (2)$$

式中， $K = d_2/d_1$ 。

由于实际颗粒形状均为非球形，颗粒排列一般介于紧密排列和自由排列之间，假设 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ ，取 $\varepsilon = 40\%$ ，那么代入(1)式可得到大、小颗粒体积分数的理论估算值：

$$\phi_1 = \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon^2} = \frac{1}{1 + \varepsilon} = \frac{1}{1 + 0.4} = 71\%$$

$$\phi_2 = \frac{(1 - \varepsilon)\varepsilon}{1 - \varepsilon^2} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} = \frac{0.4}{1 + 0.4} = 29\%$$

由此，可以得到双级配颗粒填充体系的空隙率 $\varepsilon_m = 26.26\%$ 。

利用双级配模型(1)，采用极值有理逼近法^[5]对黑索今(RDX)的大、小颗粒(平均粒径分别为 $\bar{d}_1 = 300 \mu\text{m}$ 和 $\bar{d}_2 = 50 \mu\text{m}$)，进行颗粒级配的优化设计和实验，得到小颗粒比例为 $\phi_2 = 30\% \sim 32\%$ 时，填充体系具有最大的堆积密度 $\rho_{\text{堆}} = 1.351 \text{ g/cm}^3$ ，其空隙率为 25%，与理论计算值相吻合。而单独的大、小颗粒分别填充时，其堆积密度分别为 1.112 g/cm^3 和 0.833 g/cm^3 。空隙率分别减小 13.2% 和 28.7%。

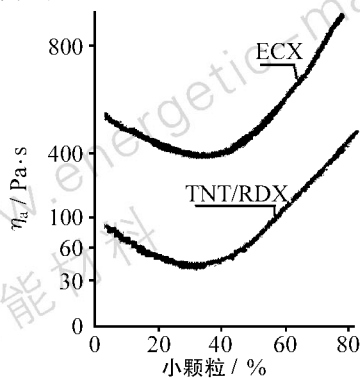


图2 悬浮体系的表现粘度与小颗粒含量的关系

Fig. 2 Apparent viscosity of suspension system v. s. content of small particles

在由 70% 固相 RDX 颗粒与 30% 液相 TNT 组成的悬浮体系和 88% RDX/12% 液体聚合物组成的浇注固化炸药 (ECX) 体系中，当小颗粒 RDX 的 $\phi_2 = 30\%$ 左右时，体系的表现粘度最低(如图 2 所示)，其浇注流变性能最好，有利于保证装药质量和进一步提高悬浮体系的固相含量。

上述实验结果与理论估算的级配比例十分吻合。

2.2 多级配模型

双级配模型虽然较单一颗粒填充排列更紧密，但体系仍存在较大的空隙率，欲进一步减小空隙率，则需采用多级配模型。

多级配颗粒模型的理论求解十分复杂，一般采用实验法确定，可用下面模型来表示：

$$\begin{cases} 0 \leq x_i \leq 1 \\ \sum_{i=1}^n x_i = 1 \\ \rho_{\text{堆}} = \rho_{\text{max}} \end{cases} \quad (3)$$

式中， x_i 为第 i 粒级颗粒的体积分数； n 为级配数； $\rho_{\text{堆}}$ 为颗粒级配后的堆积密度。

根据最紧密排列理论， n 越大，则 $\rho_{\text{堆}}$ 越大，但实际应用中颗粒的粒径分布范围是有限的(工业生产的单质炸药颗粒度分布为 $50 \sim 300 \mu\text{m}$)。根据干涉论^[2]：相邻两级颗粒粒径之比大于 6.4 时，小颗粒的填充才不会对大颗粒的排列造成干涉而使堆密度 $\rho_{\text{堆}}$ 降低。因此实践中不可能分出那么多级级来，且由于颗粒形状不规则，级配数 n 太大时，干涉作用明显。因而在实际应用中一般采用间断级配方式。对于常用的单质炸药颗粒的粒度分布， n 最大可取 3~4。本文取 $n = 3$ ，即采用三级配颗粒模型。

对于固液相悬浮体系，固相填料排列愈紧密，则相同固相含量下体系的粘度越小，为了消除干固体填料堆积与实际悬浮体系中排列的差异，我们将模型(3)转化为下面形式：

$$\begin{cases} 0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1 \\ \sum_{i=1}^3 x_i = 1 \\ \eta_a = \eta_{\text{min}} \end{cases} \quad (4)$$

式中， a_i 、 b_i 分别为第 i 粒级颗粒体积分数 x_i 的上、下界； η_a 为悬浮体系的表现粘度。

(4)式为一个兼有上、下界约束的混料模型，其利益区域为 $(n-1)$ 堆空间的一个不规则凸多面体，其顶点和重心即为颗粒级配的试验点，混料回归设计可使试验点最少且又布局合理，有代表性，最佳点一定落在

试验区域内。

对于实际颗粒填充体系,固体含量一般为 80% ~ 90% (wt.), 换算成体积分数 ϕ , 以 RDX 颗粒为例, ϕ 取值范围为 0.65 ~ 0.80。根据紧密排列理论, 由大、中、小三种尺寸颗粒的空隙率 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, 按 (5) 式可求出三种尺寸颗粒体积分数 x_1, x_2 和 x_3 的取值范围, 即混料模型的上、下界 $a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3$ 。

$$\begin{cases} x_1 = \frac{(1 - \varepsilon_1)}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3} = \frac{1 - \varepsilon_1}{\phi} \\ x_2 = \frac{(1 - \varepsilon_2) \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3} = \frac{(1 - \varepsilon_2) \varepsilon_1}{\phi} \\ x_3 = \frac{(1 - \varepsilon_3) \varepsilon_1 \varepsilon_2}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3} = \frac{(1 - \varepsilon_3) \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\phi} \end{cases} \quad (5)$$

采用分枝构造法计算凸多面体的顶点和重心坐标, 即为所设计的级配试验点, 通过对悬浮体的流变性试验, 得到流变模型^[6]:

$$\begin{cases} \eta_a = 986 x_1 + 265 x_2 - 679 x_3 - 2\,982 x_1 x_2 - \\ \quad 1\,625 x_1 x_3 + 3\,095 x_2 x_3 \\ \sum_{i=1}^3 x_i = 1 \\ \eta_a = \eta_{\min} \end{cases} \quad (6)$$

用非线性规划方法求解模型 (6), 得到悬浮体系表观粘度 η_a 为最小的颗粒分数, 即为最佳级配。在以 RDX 为基的 ECX 体系, 当固相含量质量分数为 90% 时, 悬浮体系粘度的预测值为 $\eta_a = 450 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 而实测粘度为 $465 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 与预测值十分吻合。

3 颗粒级配的应用

3.1 颗粒级配及固液悬浮体系流变性能的关系

在由固相颗粒和液相载体组成的悬浮体系中, 体系的粘度大小与流动形变时的能量耗散有关。单位体积中有效流动相的体积分数 ϕ_{eff} 越大, 能量耗散速率就越快, 悬浮体系的粘度 η_a 越小, 即 η_a 与 ϕ_{eff} 成反比, 而与固相含量 ϕ_s 成正比。在悬浮体受外力作用发生形变或流动时, 颗粒间存在不能流动的液体区 (如图 3, 颗粒间的阴影部分), 这部分体积相当于增加了体系的固相含量, 故单一颗粒填充体系的空隙率较大, 组成悬浮体的粘度也较大。

采用双级配时, 大颗粒之间的空隙由于填充了小颗粒, 不仅减小了空隙率, 而且使空隙中液体被挤出, 有效流动体积分数 ϕ_{eff} 增大, 体积粘度降低。采用三级配模型时, 体系空隙率 ε_m 进一步减小, ϕ_{eff} 进一步增大, η_a 更低。理论上讲, 级配数越多, 排列越紧密, 则

体系粘度越低。图 4 给出了 TNT/RDX 悬浮体系中双级配的 RDX 颗粒与游离 TNT 体积的关系。

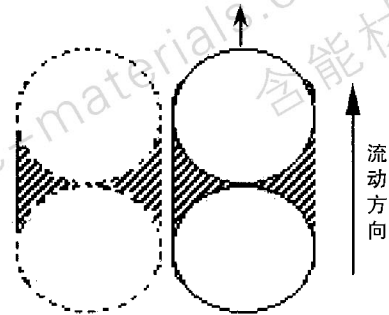


图 3 非有效流动颗粒模型

Fig. 3 Model of non-effective streaming particles

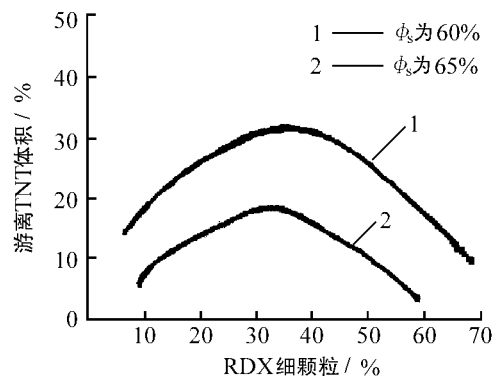


图 4 TNT/RDX 悬浮体系中双级配 RDX 颗粒与游离 TNT 体积的关系

Fig. 4 Relation between double-graded RDX particles and free TNT volume in TNT/RDX suspension system

在实际应用中, 由于颗粒尺寸分布范围较窄, 又要满足相邻两级配粒径比的要求, 无法得到较多的颗粒级来, 另一方面, 颗粒的形状也不规则, 级配数过多时, 较小粒径的颗粒就会将较大粒径颗粒排挤开, 产生所谓干涉现象, 反而使填充体系的空隙率增大, 从而造成不能流动的阴影区增大, 有效流动相体积分数降低, 悬浮体粘度增大的现象。以致于在 RDX 为基的浇注固化炸药中, RDX 采用四级配方式时, 体系粘度反而高于三级配体系的情况。

从悬浮体系的粘度预估公式^[7]

$$\eta_a = \eta_0 \left[1 + \frac{K}{\frac{1}{\phi_s} - \frac{1}{\phi_m}} \right] \quad (7)$$

式中, η_0 为液相的粘度; K 为界面作用参数, 与颗粒形状和表面状况等有关; ϕ_m 为填充体系的最大体积分数, $\phi_m = 1 - \varepsilon_m$; ε_m 为填充体系的空隙率。

可看出,当体系采用合理的颗粒级配时,其空隙率 ε_m 减小,则 ϕ_m 增大,由(7)式可知当固相含量的 ϕ_s 不变时,悬浮体系的粘度 η_a 随着 ϕ_m 的增大而降低。

图5给出了固相含量的质量分数为88%的含铝炸药(ECX)悬浮体系的粘度与颗粒级配数的关系。

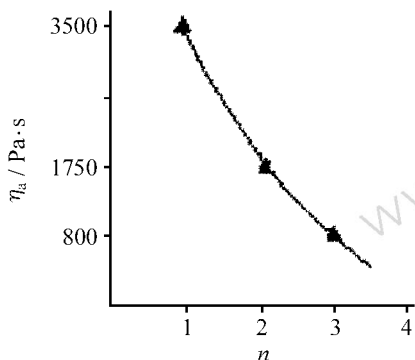


图5 悬浮体系粘度与颗粒级配数的关系

Fig.5 Relation between viscosity of suspension system and particle grade numbers

3.2 应用

双级配模型不仅应用在浇铸型梯黑炸药(TNT/RDX)悬浮体系中,而且在平面波发生器用巴拉托儿炸药(TNT/Ba(NO₃)₂)悬浮体的制备和浇铸工艺中有良好的应用效果,可有效地改善体系的流变性能,使体系的固相含量质量分数达70%~80%。此外,在高聚物粘结炸药的压装成型中,对造型粉采用大、小颗粒级配方式进行装填时,可有效提高压装密度和力学性能。

将三级配颗粒模型应用于梯黑熔铸类炸药(TNT/RDX)、巴拉托儿炸药(TNT/Ba(NO₃)₂)、浇注固化类炸

药(HMX/HTPB、RDX/HTPB)中,可明显提高悬浮体系的固相含量,改善体系的流变性能。其中ECX的固相含量质量分数高达90%,体系表观粘度小于450 Pa·s,具有优良的浇注流变性能。

4 结语

颗粒级配不仅可使固体填料获得紧密的排列即高的堆积密度,而且会显著影响由固液相组成的悬浮体系的流变性能,在一定固相含量下,固相填料的合理级配,可使其表观粘度明显降低,而在一定表观粘度下,采用颗粒级配可获得高固相含量的悬浮体系,大大提高浇注类炸药的爆轰能量。因此,颗粒级配在炸药、固体推进剂的制造以及含颗粒填料的复合材料中都有广泛的应用。

参考文献:

- [1] Furnas C C. [J]. Ind. Eng. Chem., 1931, 23(9): 1052.
- [2] 胡多闻. 混凝土连续级配规律性探讨和间断级配的若干问题. 混凝土工艺学汇编[M]. 北京: 建筑工程出版社, 1958.
- [3] 恽寿榕. RDX颗粒级配的初步研究[J]. 火炸药, 1978 (2~3): 77-89.
- [4] 朱伟勇. 最优设计理论与应用[M]. 沈阳: 辽宁人民出版社, 1981.
- [5] 邹海. 最优化设计的新算法[M]. 北京: 新时代出版社, 1982.
- [6] 黄辉. 浇注炸药颗粒级配的流变模型[A]. 火炸药计量及技术研讨会[C]. 西安, 1990.
- [7] 森芳郎. [J]. 化学工学, 1956(20): 488.

Particle Grade Technique and Application on Energetic Materials

HUANG Hui

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: In composite system filled with solid and solid-liquid phase, rational particle grade improve particles arrangement closer and increase stacking density. Generally used particle grade technique is semi-empirical method, it determines results according to experiments, which needs quite an amount of work. By adopting blended stock regression design, building particle grade model and optimizing grade ratio, optimum particles grade can be gained, content of solid phase of suspended system can be increased simultaneously.

Key words: energetic material; particle grade; model