

文章编号:1006-9941(2006)02-0142-02

## 纳米级 RDX 颗粒的制备

何得昌, 周 霖, 徐军培

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 利用高速撞击法研究了纳米级黑索今(RDX)的制备。结果表明:采用高速撞击法可制备出粒度分布较窄的纳米级 RDX 颗粒,其粒径  $d_{50}$  可细化到 46.7 nm 左右,其颗粒度分布宽度在 0.6 nm 范围内。

**关键词:** 材料学; 黑索今(RDX); 粒度分布; 纳米; 高速撞击

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

### 1 引 言

高能化与低特征信号代表固体推进剂的发展方向,实现这一目标的主要途径是用高能量密度材料 RDX(HMX、CL-20)取代部分 AP,构成含有 RDX(HMX)/AP 的高能复合或改性双基推进剂。硝胺炸药部分取代 AP 之后的缺陷是推进剂燃速降低且难以调节,压强指数升高。因此在保证能量的前提下,调节高能推进剂燃速、降低压强指数是高能推进剂得以广泛应用的关键技术。超细能量密度材料 RDX(HMX, CL-20)具有的小尺寸效应、表面界面效应、量子效应和量子隧道效应<sup>[1]</sup>,表现出能量高、燃速高、危险等级低、排气烟雾小、爆轰波传播更快且更稳定、爆轰临界直径大幅度降低及装药强度大幅度提高等特点,有利于推进剂燃速的提高和压力指数降低。国外已将超细化到 5  $\mu\text{m}$  以下的高能炸药应用于混合炸药的制备<sup>[2]</sup>。

超细炸药制备方法主要有:机械研磨法、化学重结晶法、超临界流体重结晶法、微乳液或乳液合成法、气流粉碎法等。这些方法大多只能将炸药颗粒细化到 0.5 ~ 5  $\mu\text{m}$ 。文献[3]中利用溶剂/非溶剂重结晶法可将 TATB 和 HNS 制成纳米量级,其比表面积达到了 25 ~ 30  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (BET 法测定)。但用此方法制备 RDX 并不很理想。针对这个问题,笔者采用撞击流技术制备出窄分布的纳米量级 RDX 颗粒,其粒径分布在几个纳米之间。

### 2 实 验

#### 2.1 实验材料

微米级 RDX 原料(自制); 蒸馏水; 分散剂。

#### 2.2 实 验

对撞机结构示意图如图 1 所示。将一定量(500 g)微米级的 RDX 分散在含有少量分散剂的蒸馏水中,制备成 RDX 的悬浮液,采用对撞机对上述悬浮液进行不同压力和不同次数的撞击破碎。在容器底部,取出少量的撞击破碎后的 RDX 悬浮液的混合物料,经蒸馏水直接稀释,使 RDX 的浓度达到 5% 左右,不经任何处理,直接采用美国布鲁克海文公司的 Zeta PALS 激光颗粒度测试仪进行 RDX 粒度和粒度分布的测试。测试结果见表 1 ~ 4。

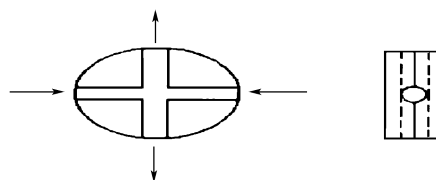


图 1 射流对撞器结构

Fig. 1 Structure of impinging apparatus

表 1 60 MPa 下撞击一定次数后 RDX 的粒度分布

Table 1 Particle size distribution of ultrafine RDX impinged for certain times at 60 MPa

$d/\text{nm}$	$G(d)$	$C(d)$	$d/\text{nm}$	$G(d)$	$C(d)$	$d/\text{nm}$	$G(d)$	$C(d)$
295.9	0	0	306.1	100	69	316.6	0	100
296.8	0	0	307.0	65	90	317.5	0	100
297.7	0	0	308.0	29	100	318.5	0	100
298.7	0	0	308.9	0	100	319.5	0	100
299.6	0	0	309.8	0	100	320.5	0	100
300.5	0	0	310.8	0	100	321.4	0	100
301.4	0	0	311.7	0	100	322.4	0	100
302.3	0	0	312.7	0	100	323.4	0	100
303.3	0	0	313.7	0	100	324.4	0	100
304.2	35	12	314.6	0	100	325.4	0	100
305.1	71	35	315.6	0	100	326.4	0	100

注:  $d$ : RDX 颗粒的粒径,  $G(d)$ : 粒径为  $d$  的 RDX 颗粒的光散射强度,  $cd$ ;  $C(d)$ : 粒径小于  $d$  的 RDX 颗粒的累积量, %。

收稿日期: 2005-02-21; 修回日期: 2005-11-23

作者简介: 何得昌(1963-), 男, 高级工程师, 从事材料科学与应用研究。

表 2 120 MPa 下撞击一定次数后 RDX 的粒度分布

Table 2 Particle size distribution of ultrafine RDX impinged for certain times at 120 MPa

<i>d</i> /nm	<i>G</i> ( <i>d</i> )	<i>C</i> ( <i>d</i> )	<i>d</i> /nm	<i>G</i> ( <i>d</i> )	<i>C</i> ( <i>d</i> )	<i>d</i> /nm	<i>G</i> ( <i>d</i> )	<i>C</i> ( <i>d</i> )
45.4	0	0	46.8	82	84	48.2	0	100
45.6	0	0	46.9	45	98	48.3	0	100
45.7	0	0	47.0	7	100	48.4	0	100
45.8	0	0	47.2	0	100	48.6	0	100
45.9	0	0	47.3	0	100	48.7	0	100
46.1	0	0	47.4	0	100	48.8	0	100
46.2	0	0	47.6	0	100	49.0	0	100
46.4	25	8	47.8	0	100	49.2	0	100
46.5	62	27	47.9	0	100	49.4	0	100
46.7	100	58	48.1	0	100	49.5	0	100

表 3 一定压力下撞击 4 次后 RDX 的粒度分布

Table 3 Particle size distribution of ultrafine RDX impinged for 4 times at certain pressure

<i>d</i> /nm	<i>G</i> ( <i>d</i> )	<i>C</i> ( <i>d</i> )	<i>d</i> /nm	<i>G</i> ( <i>d</i> )	<i>C</i> ( <i>d</i> )	<i>d</i> /nm	<i>G</i> ( <i>d</i> )	<i>C</i> ( <i>d</i> )
538.7	0	0	552.5	26	7	563.3	0	100
539.8	0	0	553.4	46	15	565.6	0	100
541.0	0	0	554.4	71	26	566.8	0	100
542.1	0	0	555.4	92	42	568.0	0	100
543.3	0	0	556.4	100	58	569.2	0	100
544.4	0	0	557.4	92	74	570.4	0	100
547.6	0	0	558.3	71	85	571.6	0	100
548.6	0	0	559.3	46	93	573.8	0	100
549.6	0	0	560.3	26	97	574.1	0	100
550.5	5	1	561.3	12	99	575.3	0	100
551.5	12	3	562.3	5	100	576.5	0	100

表 4 一定压力下撞击 8 次后 RDX 的粒度分布

Table 4 Particle size distribution of ultrafine RDX impinged for 8 times at certain pressure

<i>d</i> /nm	<i>G</i> ( <i>d</i> )	<i>C</i> ( <i>d</i> )	<i>d</i> /nm	<i>G</i> ( <i>d</i> )	<i>C</i> ( <i>d</i> )	<i>d</i> /nm	<i>G</i> ( <i>d</i> )	<i>C</i> ( <i>d</i> )
117.3	0	0	120.6	96	36	123.8	0	100
117.6	0	0	120.9	100	51	124.1	0	100
117.9	0	0	121.1	96	65	124.4	0	100
118.2	0	0	121.4	84	78	124.7	0	100
118.5	0	0	121.7	67	88	125.0	0	100
118.8	0	0	121.9	49	95	125.3	0	100
119.0	0	0	122.2	33	100	125.7	0	100
119.3	0	0	122.6	0	100	126.0	0	100
119.6	0	0	122.9	0	100	126.3	0	100
120.1	67	10	123.2	0	100	126.6	0	100
120.4	84	22	123.5	0	100	126.9	0	100

### 3 实验结果与讨论

从表 1~4 可看出: 随着撞击压力和撞击次数的

增加, RDX 的颗粒尺寸在减小, 其颗粒分布也在变化。在 60 MPa 条件下, 对 RDX 的悬浮液撞击一定次后, RDX 粒度分布是单峰分布, 其粒度分布宽度为 3.8 nm,  $d_{50} = 306.1$  nm; 在 120 MPa 条件下, 对 RDX 的悬浮液撞击一定次数后, RDX 粒度分布是单峰分布, 其粒度分布宽度为 0.6 nm, 其  $d_{50} = 46.7$  nm; 在一定压力条件下, 对 RDX 的悬浮液撞击 4 次后, RDX 粒度分布也是单峰分布, 其粒度分布宽度为 11.8 nm, 其  $d_{50} = 556.4$  nm; 对 RDX 的悬浮液撞击 8 次后, RDX 粒度分布也是单峰分布, 其粒度分布宽度为 2.1 nm, 其  $d_{50} = 120.9$  nm。造成这种现象的原因是在高速对撞过程中, 产生了三个对微粒破碎和分散起重要作用的因素: (1) 固液相之间及微粒之间的碰撞、摩擦产生的冲击压力和剪切力造成微粒的破碎和细化。(2) 超声波的声空化作用进一步促使微粒破碎与分散。(3) 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, 高度湍流的作用在撞击区造成极好的混合和分散效果。

计算表明<sup>[4]</sup>, 射流撞击的结果产生一个狭窄的高温、高压、高湍流区, 悬浮液体中相间的传递、微粒间的碰撞破碎与分散主要在这一区域中进行。

在上述这些作用的共同作用下, 利用撞击流在碰撞过程中产生高温和高度湍流作用, 可以使常规方法难以达到的对颗粒破碎的目的得以在亚微米或纳米量级水平实现。而且, RDX 颗粒间冲击压力的大小与 RDX 颗粒的速度、波速、密度成正比。在波速和密度一定条件下, 外载压力的大小直接决定了 RDX 悬浮液的速度, RDX 悬浮液的速度决定了 RDX 颗粒的速度, 而 RDX 颗粒的速度又决定了颗粒承受冲击压力的大小, 因此, 加载压力的大小不仅决定 RDX 悬浮液的流动速度, 同时也决定了颗粒运动速度的大小和 RDX 颗粒所承受的压力, 因此随着撞击压力地不断提高, RDX 颗粒所受的力也在不断地增大, 当 RDX 颗粒所受的冲击力超过 RDX 颗粒破碎的临界应力时, RDX 颗粒就产生裂纹, 裂纹再不断扩展直至颗粒断裂; 由于高速撞击所产生的压力加载是脉冲式的, 不同 RDX 颗粒所受力的大小是不同的, 在初期的 RDX 颗粒间碰撞等相互作用往往只能导致 RDX 颗粒的疲劳或在 RDX 晶体表面或内部产生缺陷, 只有在继续碰撞后, 颗粒才被粉碎。随着撞击次数的增加即增加 RDX 颗粒之间的碰撞次数, 增大 RDX 颗粒被粉碎的几率, 使得 RDX 颗粒的平均粒度不断减小且分布较窄。其次, 在撞击过程

(下转 150 页)

## Factors Affecting the Droplet Size and Distribution of Dispersion Phase of Emulsion Explosives Matrix

ZHANG Xian-pei<sup>1</sup>, GUO Zi-ru<sup>1</sup>, LI Dao-ping<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. The 73882 Army Unit of CPLA, Longyan 364009, China)

**Abstract:** The droplet size and distribution of dispersion phase for emulsion explosives matrix were tested by laser particle analyzer. The effect of the crystallizing temperature of water-phase, the stirring speed, and the contents of emulsifying agent on the droplet size and distribution of emulsion explosives were studied. The results show that the effect of crystallizing temperature of water-phase on droplet size and distribution of dispersion phase is evident under certain conditions. There is a critical stirring speed of emulsion ( $1230 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) below which the effect of stirring speed on the droplet size and distribution of dispersion phase is evident but is not obvious when the stirring speed of emulsion is over the critical value. The value is  $1230 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  under the experimental conditions. The additions of superabundant emulsifier agent to emulsions have no obvious effects on droplet size and distribution of dispersion phase.

**Key words:** physical chemistry; emulsion explosive; droplet size; dispersion phase; emulsion

(上接 143 页)

中,分散剂对 RDX 颗粒进行了微包覆,阻止了粉碎后的 RDX 颗粒的团聚。所以,随着对 RDX 水悬浮液对撞压力和次数的增加,RDX 颗粒获得更进一步的粉碎,从而得到亚微米或纳米级的 RDX 颗粒。

### 4 结 论

(1) 高速撞击法是制备超细易燃易爆危险品的一种比较好的方法。

(2) 撞击压力和撞击次数对 RDX 的破碎都能产生效果,但撞击压力比撞击次数效果要明显一些。

(3) 选择适当的撞击压力和次数可制备出分布为  $0.9 \text{ nm}$ ,  $d_{50}$  为  $47 \text{ nm}$  左右的 RDX。

#### 参考文献:

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科学与技术出版社,1994.
- [2] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社,2002.
- [3] Raymond T, William R F. Development of processes for reliable detonator grade very fine secondary explosive powders[R]. DE882012863.
- [4] Tamir A(以色列). 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.

## Preparation of Nanometer RDX Particle

HE De-chang, ZHOU Lin, XU Jun-pei

(State key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The nanometer RDX particle was prepared by using high speed impinging method. The results show that the nanometer RDX particle with narrow size distribution can be prepared by high speed impinging method. The particle sizes ( $d_{50}$ ) can be committed to about  $46.7 \text{ nm}$ , and the range distribution of particle size is within  $0.6 \text{ nm}$ .

**Key words:** material science; RDX; distribution of particle size; nanometer; high speed impinging