

文章编号: 1006-9941(2014)01-0084-05

延期药粒度级配对延期精度的影响

张建富¹, 胡延臣²

(1. 中国人民解放军驻四七四厂军事代表室, 辽宁 抚顺 113003; 2. 总装备部沈阳军代局, 辽宁 沈阳 110015)

摘要: 基于粒度级配原理, 制备了不同粒度的 Si 粉和 CuO 粉, 混制了不同级配规格的 Si-CuO 延期药, 进行了各规格延期药延期精度试验。结果表明: 氧化剂或可燃剂粒度分布一致性越好越有利于提高延期精度; 氧化剂与可燃剂 3 级级配不利于提高延期药延期精度。接近最佳级配的 2 级粒度级配, 延期药的延期精度较高。

关键词: 军事化学与烟火技术; 延期药; 粒度; 颗粒(粒度)级配; 延期精度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.018

1 引言

延期药是控制爆炸序列或传火序列时间的药剂, 其延期精度是延期药最主要的性能指标之一^[1]。延期药燃烧的氧化还原反应, 影响因素很多, 延期精度控制难度大, 延期时间超差会给武器装备带来损害。例如, 某 Si-CuO 延期药用在某导弹延期点火具上, 该点火具多次出现延期时间超差问题, 给导弹使用带来了严重危害。因此, 开展延期精度影响因素及控制方法研究, 不断提高延期精度, 具有十分重要的意义。

延期药精度与药剂组份装填的均匀性、密度密切相关。对固体颗粒体系而言, 存在颗粒的堆积(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, 为了获得紧密而均匀的颗粒排列, 通常采取粒度级配(也称颗粒级配), 即小尺寸的颗粒填充到大颗粒的空隙中, 合理的粒度级配是获得低空隙率、高堆积密度颗粒体系和组分分布均匀的重要途径^[2]。目前, 从公开资料来看, 关于延期药粒度级配对延期精度影响研究的报道比较鲜见, 本工作首次利用粒度级配原理, 以某 Si-CuO 延期药组成的颗粒体系为对象, 研究了氧化剂 CuO 粉和可燃剂 Si 粉粒度级配对延期药精度的影响。

2 延期药粒度级配原理

2.1 紧密堆积原理

延期药通常是氧化剂和可燃剂的机械混合物, 为了调整燃烧速度, 还加入适量的燃速调节剂, 或有助于燃烧稳定和贮存稳定的添加物, 此外还加入少量的粘合剂以利于造粒装药。氧化剂和可燃剂构成了延期药的主体, 其他添加物比例很少, 为了研究方便可以忽略。

将破碎的氧化剂和可燃剂进行机械混合, 当氧化剂和可燃剂颗粒直径大小相同时, 二者达到最小空隙率的堆积方式是正六角形堆积; 当二者颗粒直径不同时, 小尺寸颗粒将填充于大尺寸颗粒之间的空隙, 这便构成了 2 级颗粒的级配问题, 小尺寸颗粒直径达到某一临界值时, 二种颗粒将达到最紧密堆积状态, 即为最佳级配状态, 此时延期药空隙率最小, 堆积密度最大; 当将部分小尺寸颗粒直径进一步减小时, 更小的颗粒将填充于大小颗粒之间剩余的空隙, 此时构成了 3 级颗粒的级配问题, 同理, 三种直径的颗粒也存在最佳级配状态, 对应延期药空隙率最小, 堆积密度最大。延期药粒度级配的原理如图 1 所示。

当氧化剂与可燃剂均匀混合, 越接近最佳级配状态的延期药, 由于空隙率小而且空隙大小相当, 氧化剂与可燃剂紧密接触, 延期药密度高、一致性好, 延期药震动燃烧幅度均匀, 燃烧热量向药剂内部能够匀速渗透, 平行燃烧性质明显, 理论上越接近最佳级配状态的延期药延期精度越高。

收稿日期: 2013-03-24; 修回日期: 2013-10-21

作者简介: 张建富(1961-), 男, 高级工程师, 主要从事火工品质量管理与质量控制研究。

通信联系人: 胡延臣(1979-), 男, 工程师, 主要从事弹药工程研究。
e-mail: hyc3332002@126.com

图1 延期药粒度级配原理示意图^[3]

Fig.1 Schematic diagram of particle gradation of delay composition

2.2 球型颗粒的级配模型^[2-3]

在上述粒度级配体系中,每4个大粒度球形颗粒构成1个空隙空间,其中能填入的最大次级小球同时与4个大球相切,小球的球心应位于4个大球构成的四面体的几何中心,四面体中心与四面体顶点的距离应是大球半径与小球半径之和。由立体几何知识,可得出次级小球的半径 r_2 与大球半径 r_1 的关系。同理,在半径为 r_2 小球与半径为 r_1 大球相切的空隙中引入半径为 r_3 的小球时,则达到3级最佳级配的效果,如图2所示。

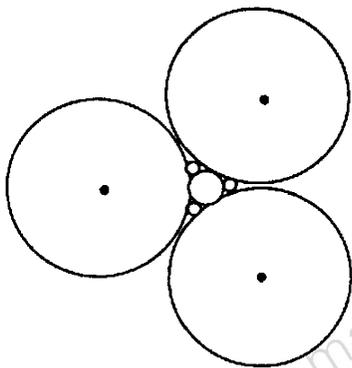
图2 3级颗粒紧密排列平面示意图^[2]

Fig.2 Close arrangement plan diagram of third-grade particles

通过几何关系,计算3种球体的紧密排列半径比为: $r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 0.225 : 0.155$,式中, r_1 为1级球体半径; r_2 为2级球体半径; r_3 为3级球体半径。

对于延期药颗粒体系而言,当氧化剂(或可燃剂)粉体颗粒形状为理想球体,且粒度大小一致时,上述模型即为延期药最佳级配模型。

3 级配试验与分析

3.1 延期药制备

Si-CuO 延期药的组成(质量分数)配方如下: Si粉18%, CuO粉73.8%, 燃速控制剂8.2%和外加少量的粘结剂。

原料准备: 为了实现 Si 粉与 CuO 粉的粒度级配, 基于前述粒度级配模型, 采用现行球磨工艺, 采取筛分和实验室分离的方法, 制备不同粒度分布的延期药原料。其中, Si 粉按粒度从小到大共制备 4 种规格; CuO 粉按粒度从小到大共制备 2 种规格; 燃速控制剂按粒度从小到大共制备 2 种规格, 并保持与 CuO 同级粒度大小。

粒度分析: 采用 Msatersizer2000 激光粒度分析仪对各规格 Si 粉和 CuO 粉进行粒度分析, 测试条件如下: 采用 Hydro 2000MU(A) 进样器, 选择水作为分散剂, 泵速 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 超声强度 20db, 超声持续时间 60 s。各规格 Si 粉和 CuO 粉粒度测量数据见表 1。实际测量中发现, 相同规格的 Si 粉或 CuO 粉, 如果生产厂或批次发生变化, 其粒度分布差异也很显著, 甚至出现粒度分布不均匀、一致性差的不合格状态, 需要剔除重新制造, 表 1 给出了一组 Si 粉(规格 3)不合格的数据。4 种规格合格 Si 粉粒度分布见图 3, 不合格 Si 粉(规格 3)粒度分布见图 4。由图 3 可见, 各规格 Si 粉粒度分布均匀、一致性较好, 分布曲线光滑, 而图 4 可见, 因 Si 粉粒度分布不均曲线产生“双峰”现象, 在实际测试中, 粒度分布不均匀的曲线主要还表现为“拐点、阶梯、严重偏斜”等等。

延期药制备:

① 2 级级配样品: 选取一种规格的 Si 粉、一种规格的 CuO 粉, 加入与 CuO 粉粒度同级的燃速控制剂, 按质量配比机械混合 8 h, 外加少量粘结剂造粒, 然后在真空干燥箱烘干, 最后放在干燥器中待用。

② 3 级级配样品: 选取一种规格的 Si 粉, 加入 CuO 粉(规格 1 和规格 2 各 50%), 加入与 CuO 粉粒度同级的燃速控制剂, 按质量配比机械充分混合 8 h, 外加少量粘结剂造粒, 然后在真空干燥箱烘干, 最后放在干燥器中待用。

同时为了进一步验证粒度分布均匀性对延期药的影响, 利用图 4 所示 Si 粉(不合格的规格 3)与各规格 CuO 粉制备延期药。

表 1 延期药原料粒度测量结果

Table 1 Test results of particle size of raw materials used in delay composition

| composition | specification | $D_{0.1}/\mu\text{m}$ | $D_{0.5}/\mu\text{m}$ | $D_{0.9}/\mu\text{m}$ | average particle diameter $D[4,3]/\mu\text{m}$ | error/% |
|-------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|---------|
| Si power | 1 | 1.52 | 6.07 | 13.11 | 7.12 | 0.683 |
| | 2 | 7.17 | 15.50 | 31.02 | 16.43 | 0.718 |
| | 3 | 23.93 | 34.21 | 63.04 | 36.58 | 0.815 |
| | 4 | 55.86 | 64.71 | 88.24 | 65.64 | 0.748 |
| CuO power | 1 | 0.94 | 4.15 | 9.26 | 4.93 | 0.694 |
| | 2 | 6.87 | 9.54 | 15.20 | 10.45 | 0.776 |
| Si power | 3 ¹⁾ | 30.19 | 39.57 | 53.78 | 41.17 | 0.791 |

Note: 1) unqualified.

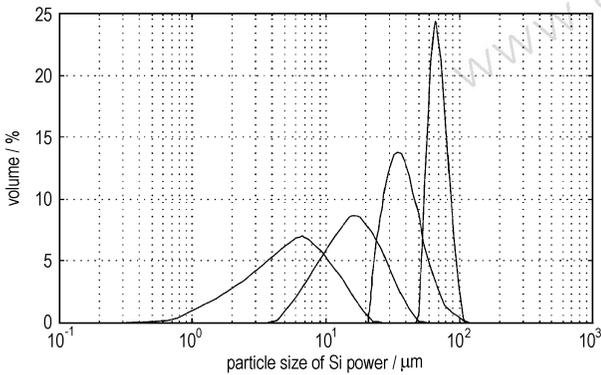


图 3 合格 Si 粉粒度分布

Fig. 3 Particle size distribution of qualified Si powder

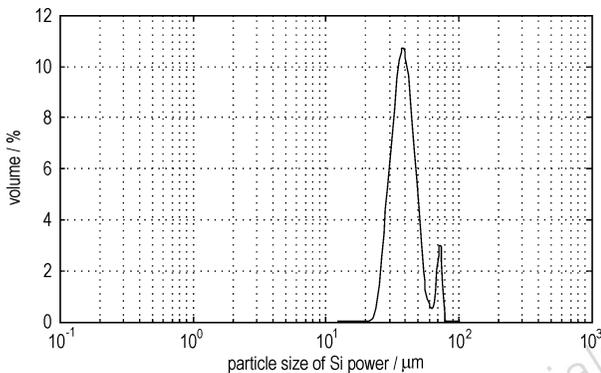


图 4 不合格 Si 粉(规格 3)粒度分布

Fig. 4 Particle size distribution of unqualified Si powder (specification 3)

3.2 延期体制作

本研究采用的延期体,直接采用了引言中所述点火具的结构,点火具结构示意图如图 5 所示。

点火具辐射罩端为能量输入端,顶盖端为输出端。其中延期药药量为 620 mg,分 4 次压制,为了排除其他干扰,各零部件均选用同一批次并加严控制。

3.3 级配试验结果

将上述制备好的延期药,压制成点火具,每个延期药样本 10 发。测定延期时间,从外界能量作用开始

计时,到输出端靶线被炸断为止。在常温(20 °C 左右)下测时,测试结果见表 2。根据延期药粒度级配模型,表 2 中样本 2 和 9 最接近 2 级最佳级配,样本 12 最接近 3 级最佳级配。

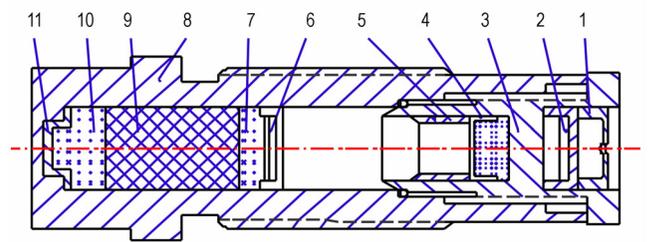


图 5 点火具结构示意图

1—辐射罩, 2—1#热辐射火帽, 3—传火管体, 4—2#冲击激发火帽, 5—套筒, 6—3#引燃火帽, 7—引燃药, 8—点火管体, 9—延期药, 10—烟火药, 11—顶盖

Fig. 5 Structure sketch of the igniter

1—thermal cup, 2—1# thermal shock primer, 3—flame tube, 4—2# shock explosive primer, 5—inner barrel, 6—3# primer, 7—firing charge, 8—delay tube, 9—delay charge, 10—pyrotechnic charge, 11—inner capsule

3.4 结果分析

从表 2 结果可见,样本 3 和样本 8 延期精度较差,分析原因为: Si 粉粒度大小对燃烧影响较大,粒度小燃烧从表面进行到内部时间短,反应完全,燃烧快而均匀,精度就高;反之,粒度大燃烧时间长,精度相对降低,样本 3 和样本 8 使用的 Si 粉粒度分布一致性差,造成燃烧时间长短不一,延期精度变差。

从表 2 可以看出, Si 粉与 CuO 粉 2 级级配的测时精度(样本 1~10,除样本 3 和 8 外)明显优于 3 级级配精度(样本 11~14)。分析可能的原因如下:延期药各组分混合均匀后,才有稳定的燃烧状态,延期精度才能够得到保证^[4],因此, Si 粉与 CuO 粉互相分散的

均匀性至关重要,在给定延期药成分分配比情况下,氧化剂与还原剂之间只能实现一定尺寸范围内的级配,在2级级配的基础上加入颗粒更小的CuO颗粒,超过了延期药稳定燃烧的级配范围,对药剂的混合均匀度造成不利影响,小颗粒CuO填充到2级级配剩余的空隙

中,造成局部CuO粉相对于Si粉过剩,其他部位CuO粉相对不足,燃烧时间变长,精度变差。另外,两种不同粒度尺寸的CuO粉,单位时间内的放氧量不同,对Si粉燃烧的一致性不利,也是造成3级级配延期精度变差的重要原因。

表2 Si粉与CuO粉粒度级配测试结果

Table 2 Test results of particle gradation of Si powder and CuO powder

| sample | specification of Si power | delay composition specification of CuO power | gradation scale of D[4,3] | unit: ms | | |
|--------|---------------------------|--|---------------------------|----------------|----------------------|-------|
| | | | | mean \bar{x} | standard deviation S | range |
| 1 | 4 | 2 | 1 : 0.159 | 355.6 | 25.2 | 76.3 |
| 2 | 3 | 2 | 1 : 0.286 | 310.9 | 4.0 | 12.2 |
| 3 | 3(unqualified) | 2 | | 420.9 | 38.5 | 113.6 |
| 4 | 2 | 2 | 1 : 0.636 | 308.2 | 5.9 | 20.2 |
| 5 | 1 | 2 | 1 : 1.468 | 324.7 | 13.5 | 40.4 |
| 6 | 4 | 1 | 1 : 0.075 | 336.8 | 20.8 | 64.4 |
| 7 | 3 | 1 | 1 : 0.135 | 313.4 | 7.1 | 24 |
| 8 | 3(unqualified) | 1 | | 392.6 | 33.5 | 98.6 |
| 9 | 2 | 1 | 1 : 0.300 | 287 | 3.7 | 11.3 |
| 10 | 1 | 1 | 1 : 0.692 | 308 | 9.9 | 32.5 |
| 11 | 4 | 2+1 | 1 : 0.159 : 0.075 | 444.8 | 43.6 | 135.8 |
| 12 | 3 | 2+1 | 1 : 0.286 : 0.135 | 413.5 | 30.1 | 94.2 |
| 13 | 2 | 2+1 | 1 : 0.636 : 0.300 | 387.6 | 24.7 | 77.6 |
| 14 | 1 | 2+1 | 1 : 1.468 : 0.692 | 346.4 | 22.3 | 68.7 |

由表2可见,当CuO粉粒度分布保持不变,随着Si粉粒度的增大,2级级配延期药,延期精度呈现出先提高后降低的趋势,存在极值点,分析原因为:2级级配,Si粉、CuO粉颗粒尺寸一致性好,二者尺寸越接近最佳级配状态,相分散的均匀性越好,接触越紧密,越有利于延期药均匀燃烧,精度就越高,从试验数据来看,接近最佳级配的样本2和9延期精度较高;当CuO粉规格保持不变,3级级配延期药,随着Si粉粒度的减小,延期精度逐渐提高,分析认为:主要是因为随着Si粉粒度的减小,Si粉与CuO粉粒度逐渐接近,药剂的混合均匀度逐步提高所致。

实际上,氧化剂(或可燃剂)粉体的粒度是在一定区间上按统计规律分布的,且氧化剂(或可燃剂)粉体的形状并不是理想的球体,这些对延期药级配模型的准确性会造成一定的影响,但从本试验结果来看,基于一定精度要求下,仍能够满足工程使用需要。

4 结论

(1) 延期药可燃剂、氧化剂粒度分布对延期精度影响较大,粒度分布的均匀性、一致性越好,越有利于提高延期药延期精度,3级级配并不能提高延期药精度。

(2) 给定延期药成分分配比情况下,氧化剂与还原剂之间只能实现一定尺寸范围内的级配,对于Si-CuO延期药,2级级配精度明显高于3级级配精度。

(3) 2级粒度级配可以提高延期药混合均匀度,有利于提高延期精度,越接近最佳级配状态的延期药延期精度越高。

根据研究成果,对Si-CuO延期药制造工艺进行了优化,经10个批次320发点火具验收结果表明,产品合格率由原来的50%左右提高到了100%,点火具延期时间超差的难题得到了彻底解决。理论和实践表明,粒度级配是提高延期药延期精度的有效方法,值得深入研究和推广应用。

参考文献:

- [1] 房修义. 硅系延期药延期时间稳定性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
FANG Xui-yi. Study on delay time stability of delay composition [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2006.
- [2] 黄辉. 颗粒级配技术及其在含能材料中的应用[J]. 含能材料, 2001, 9(4): 161-164.
HUANG Hui. Particle grade technique and application on energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 161-164.
- [3] 冯克满, 朱江林, 王同友, 等. 颗粒级配技术的超高密度水泥浆体系研究[J]. 长江大学学报, 2010, 7(2): 54-57.

FENG Ke-man, ZHU Jiang-lin, WANG Tong-you, et al. Ultra-high high density slurry system based on grain composition [J]. *Journal of Yangtze University (Nat Sci Edit)*, 2010, 7(2), 54-57.
[4] 赵文虎, 王端, 张丽萍, 等. 毫秒级 Si-CuO-Cu₂O 延期药研究

[J]. *火工品*, 2003(3): 27-41.

ZHAO Wen-hu, WANG Duan, ZHANG Li-ping, et al. Study on millisecond Si-CuO-Cu₂O type delay composition [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2003(3): 27-41.

Effect of Particle Gradation of Delay Composition on Delay Precision

ZHANG Jian-fu¹, HU Yan-chen²

(1. PLA Military Representative Office in No. 474 Factory, Fushun 113003, China; 2. Shenyang Military Representative Bureau of General Armament Department, Shenyang 110015, China)

Abstract: Based on the fundamental principle of particle gradation, the Si and CuO powder with different particle sizes were prepared. The Si-CuO delay composition with different gradation specifications was prepared. The delay precision test of various delay compositions was carried out. Results show that better granularity distribution consistency for oxidant or combustible agent is favorable for enhancing delay precision of delay composition. Third-grade particle gradation of the oxidant and combustible agent is not favorable for enhancing delay precision of delay composition. The delay composition with second-grade particle gradation, which is closer to the optimum particle gradation.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; delay composition; particle size; particle gradation; delay precision

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.018