

doi: 10.7690/bgzdh.2022.05.018

国外声共振混合技术在火炸药中的应用

王振宇¹, 封雪松², 宁方¹

(1. 西安近代化学研究所战略情报研究中心, 西安 710065; 2. 西安近代化学研究所高能炸药研究部, 西安 710065)

摘要: 为提高弹药企业工业能效和产能, 对声共振混合技术进行研究。介绍法国 Roxel 公司对声共振混合技术的研究、美国采用声共振技术在制备火炸药共晶中的应用, 以及美国采用声共振混合技术制备 CL-20/MDNT 共晶体和 CL-20/HMX 共晶体, 并对声共振技术在火炸药领域其他方面的应用及发展前景进行分析, 提出我国进行声共振技术研究的建议。结果表明, 国外声共振技术的研究现状对我国发展声共振技术具有一定参考意义。

关键词: 混合技术; 声共振; 共晶

中图分类号: TJ450 **文献标志码:** A

Application of Acoustic Resonance Mixing Technology in Propellants and Explosives Abroad

Wang Zhenyu¹, Feng Xuesong², Ning Fang¹

(1. Strategic Intelligence Research Center, Xi'an Modern Chemical Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. High Explosives Research Center, Xi'an Modern Chemical Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to improve the industrial energy efficiency and production capacity of ammunition enterprises, the acoustic resonance mixing technology was studied. This paper introduces the research of acoustic resonance mixing technology by Roxel Company in France, the application of acoustic resonance technology in the preparation of propellants and explosives eutectic in the United States, as well as the preparation of CL-20/MDNT and CL-20/HMX eutectic by acoustic resonance mixing technology in the United States, and introduces the application and development prospects of acoustic resonance technology in other aspects of propellants and explosives. Some suggestions on the research of acoustic resonance technology in China are put forward. The results show that the research status of acoustic resonance technology abroad has certain reference significance for the development of acoustic resonance technology in China.

Keywords: mixing technology; acoustic resonance; eutectic

0 引言

声共振混合技术是美国蒙大拿州的 Resodyn Acoustic Mixers 公司于 2007 年开发的新型无桨混合技术, 采用低频高强度声能引发混合器中物料共振, 产生均匀的剪切力场, 使物料迅速流化, 形成大量微型混合区, 能在较短时间内使物料混合均匀, 是传统搅拌桨混合技术的替代性新技术。声共振混合技术可进行固-固混合分散(如粉末混合、颗粒包覆、纳米颗粒混合)、液-液混合分散(如乳液、聚合物/液体体系)、液-固混合分散(高固含量聚合物淤浆、纳米悬浮体系、剪切敏感材料)和液-气混合(氢化、气体夹带、化学合成), 应用领域非常广泛, 已在有机化学、无机化学、医药等领域获得广泛应用, 近些年逐步扩展到火炸药制备领域。Resodyn 公司开发了 LabRAM、RAM5、RAM55 3 种规格的声共振混合仪, LabRAM 为试验室级别, 混合容量

为 473 mL; RAM5 为中试级别, 混合容量为 19 L; RAM55 为批量生产规模, 混合容量为 208 L^[1]。

美国的声共振混合技术已在大规模火炸药生产线上进行验证, 英国通过试验验证了该技术进行火炸药制备的优势与可行性。在此基础上, 笔者提出了我国进行声共振技术研究的建议。

1 声共振技术概述

声共振技术是基于振动宏观混合和声流微观混合耦合作用的新型混合技术, 不但能够通过大团混合和微混合, 实现被混物料全场均匀分散, 而且能够避免桨叶的剪切或与壁面的摩擦碰撞对被混物料造成物理破坏或导致危险事故发生; 且由于该混合方式使用低频声流, 不会产生剧烈的热效应, 适用于包括液-液、液-固、固-固、高粘态等多种含能材料介质的混合, 特别是高固体质量分数体系中各种小组分助剂的均匀混合。另外, 声共振技术还可应

收稿日期: 2022-01-23; 修回日期: 2022-03-15

作者简介: 王振宇(1968—), 女, 河南人, 高级工程师, 从事火炸药科技情报研究。E-mail: 735315524@qq.com。

用于共晶含能材料的制备，具有安全性更高、工艺放大可行性好、后处理简单、溶剂消耗少等优点^[2]。

在实践中，药粒尺寸可轻易地处理到 5 μm 或以下，使弹药具备更好的稳定性和受压特征。通过声共振混合器处理以及减小尺寸的颗粒混合，弹药不均匀性和空腔问题近乎消除。不均匀性和空腔问题会导致精确度问题以及增加落弹数散布，尤其是后者可以引起灾难性的炸膛事故，给操作人员造成致命威胁，以及对装备造成高破坏性^[3]。

2 Roxel 公司对声共振混合技术的研究^[4]

Roxel 公司投资“声共振混合法 (resonant acoustic mixing, RAM)”新工艺研究，来制造惰性材料和含能材料。最初采购了一台 473 mL 生产能力的混合器，称为“实验室 RAM”。

Roxel 公司采用“实验室 RAM”成功生产的惰性材料包括：环氧树脂/硅树脂/聚酯等阻聚剂、耐热绝缘材料、聚氨酯衬层、点火药惰性模拟物等。对这些材料进行了表征，以确认其力学、流变性、结构特征和热性能的一致性。结果表明，这种混合方法不仅提高了操作可靠性和产品品质，同时搅拌周期也大大缩短(由小时缩短到分钟)。

声共振混合技术与传统混合所采用的叶轮搅拌方式不同，RAM 技术利用低频、高强度声波能量在整个搅拌容器内产生均匀的剪切场；因此，可以达到更高质量的混合，同时缩短了混合时间。

声共振混合 ≠ 常规的振动混合。如图 1 所示，声共振混合的振动频率在人类的听觉范围内。



图 1 声音与频率的关系

超声波频率通常大于 20 000 Hz，难以在工业上应用。

声共振混合原理：机械系统+在共振频率附近→产生声能→诱使混合物均匀剪切。

图 2 是实验室 RAM 混合器，中心是共振机械系统，叫作共鸣器，应用高强度、低频声能产生均匀的剪切场，传遍整个混合容器。试验采用环氧树脂、氧化钛粉、固化剂在声共振混合器中经过特定的步骤混合，工艺参数：

频率：60.19 Hz；
预先抽真空 2 min；

接着是 10%强度 30 s；15%强度 1.5 min；30%强度 3 min；45%强度 1 min。

这个过程加起来只需要 6 min，混合之后，环氧树脂阻聚剂在 (36±3) °C 固化 18~26 h。

接着完成力学性质、结构性质和热性能试验。试验表明这种新设备适合生产环氧树脂阻聚剂。

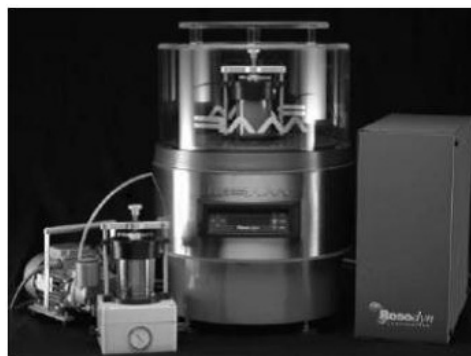


图 2 实验室 RAM 混合器

图 3 是机械混合与声共振混合对照。系统在混合过程中有 2 个主要现象：声流动(大混合)引起的总体混合和声场引起的微型混合。RAM 工艺产生均匀的剪切场遍及整个混合容器，而不是只位于叶轮的末端。

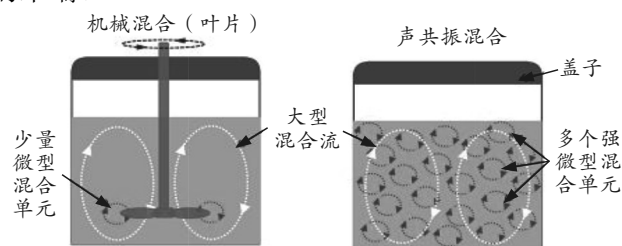


图 3 机械混合与声共振混合对照

声共振混合技术能够在更短的时间内获得更高质量最终混合物。这项新技术仍然在持续发展过程中，许多人试图了解在声共振混合过程中内部发生了什么。比较难了解的是 RAM 技术的理论，所有的结果证明了该技术的巨大发展潜力。传统的工艺大约需要 4 h 进行预混，11 h 以上得到最终的环氧树脂阻聚剂，即总的混合时间超过 15 h。和实验室 RAM 的 6 min 相比，时间大大下降，相应能耗下降，这将产生巨大的效益。

对环氧树脂阻聚剂的力学、结构和热性能研究表明：在使用实验室 RAM 混合器时最终的抗张强度、断裂延伸率的相对标准偏差明显下降，材料的密度和膨胀系数计算表明产品质量获得改善。

3 声共振技术在制备火炸药共晶中的应用

共晶是 2 种或多种化合物通过非共价键按一定

化学比例结合在一起而形成的晶体。共晶从本质上讲是一种超分子自组装系统,在分子自组装过程中,超分子网状结构的形成受到分子间的相互作用和空间效应的影响,而这种网状结构又影响了晶体的形成。研究共晶化合物的目的是发现含能物质的新形式,这种新型物质可以明显改善弹药的钝感性或物理性质,同时还保持所需的性能特性。共晶体可能会有与原来材料迥异的物理和化学性质,目前共晶化合物已经在药物领域得到认可并应用。

新型单质含能材料的研发周期长,且工程化放大生产和推广应用困难较大;因此,通过利用现有的 2 种或 2 种以上单质(至少一种为含能材料)从分子层面实现混合形成共晶含能材料越来越受到关注。共晶含能材料能够有效改善原有含能材料的氧平衡、溶解性能、感度、熔点等性能,提高爆热、做功能力及安全性等。

2015 年,英国爱丁堡大学通过试验验证了声共振混合技术在含能材料领域应用的可行性,分析了声共振混合过程中的热活性、对颗粒的损坏程度和在合成含能共晶体过程中的应用。研究结果发现,与常规混合技术相比,声共振混合技术具有独特优势,主要体现在 3 方面:1) 混合过程相对温和,含能组分颗粒损坏程度较低;2) 混合过程中放热量小;3) 在制备含能共晶体时,可以选用不同形状容器,且含能共晶制备时间较短。

合成含能共晶体及其盐的方法包括手动研磨法、蒸发结晶法或助熔剂法。手动研磨法不适于大量含能材料的制备,蒸发结晶法所需的制备时间较长,助熔剂法在高温下危险性较高。而且,上述方法均难以放大到大批量生产规模,声共振混合法则克服了上述所有缺点。下面介绍美国利用声共振混合技术制备 CL-20/MDNT 和 CL-20/HMX 共晶体。此外利用该技术还可以制造 TNT/CL-20、TATB/HMX、NTO/NQ 等共晶体。

3.1 声共振混合技术制备 CL-20/MDNT 共晶

美国采用声共振混合技术制备 CL-20/MDNT(1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑)共晶体:2016 年美国纳拉斯工程服务公司同美国陆军研发与工程司令部合作,采用声共振混合技术制备出 CL-20/MDNT 含能共晶体(1:1),制备规模为克量级。含能共晶体的密度介于 CL-20 和 MDNT 之间,冲击波感度和静电感度与 CL-20 相当,摩擦感度显著降低。CL-20/MDNT 含能共晶体的密度为

1.91 g/cm^3 ,介于 ϵ -CL-20 和 MDNT 之间,与 β -HMX 相当。CL-20/MDNT 含能共晶体的起始分解温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,低于 CL-20 和 MDNT,冲击波感度和静电火花感度与 CL-20 相当,但摩擦感度显著降低。目前的制备达到克量级,为后续的规模化放大工艺奠定了基础^[5]。

3.2 声共振混合技术制备 CL-20/HMX 共晶^[6]

CL-20 是当前备受关注的—种高能单质炸药。由于其撞击感度、冲击波感度较高,且在极性溶剂中的溶解度非常大,限制了其应用。通过共结晶技术将 CL-20 和其他高密度炸药结合在一起形成共晶体,有望获得具有高密度、低感度、良好热安定性的含能复合物。

美国 Anderson 等学者应用 RAM 技术制备了由 CL-20 和 HMX 以 2:1 的摩尔比组成的含能—含能共晶物,运用 RAM 技术制备共晶物是一种资源节约型生产方式,制备的共晶产品与溶液结晶方法制备的产品性能相同。

有许多制造共晶的方法,包括溶液共结晶、机械化学法和超声化方法,每种方法各有其优缺点。溶液共结晶工艺要求了解每种共结晶物在各种溶剂中的溶解性以及和温度之间的关系,在共晶工艺放大时只有很窄范围的溶液可供选择;机械化学方法例如固态研磨法会导致化学或物理变化,优点是可以获得其他方法无法得到的共晶,缺点是研磨介质可能会引爆含能材料,导致爆轰或爆燃;超声法(声波 $\geq 20 \text{ kHz}$)的问题是不容易扩大生产。

采用的含能共晶生产工艺更安全,不用研磨介质,是替代溶液共结晶工艺的简单方法。制备过程:以 100 mg 的量为例,准确称量 CL-20(80.1 mg , 0.1826 mmol)和 HMX(27.03 mg , 0.0913 mmol),以 2:1 的摩尔比放在特制的容器中,将 $33 \mu\text{L}$ 30% 乙腈/2-丙醇(约 100 mg 的固体物质)(体积比 30:70)加入特制容器,调整 LabRAM 设备在 80 G (这里 G 是重力加速度)的加速条件下混合 1 h ,该方法产率 100%,采用自共振模式(一般接近 60 Hz)。

得到的共晶样品(2CL-20: HMX)的初始分解温度是 $235.8 \text{ }^\circ\text{C}$,高于离散混合物分解温度($232.9 \text{ }^\circ\text{C}$)。注意到共晶在分解的过程中产生很高的能量,共晶产品和物理混合的离散 CL-20 和 HMX 在同样的计量比例情况下,分解能分别是 4526 Jg^{-1} 、 3415 Jg^{-1} 。这些数据说明共晶导致晶体堆积从而具有更强的非共价键相互作用。正在研究的重

点是分解过程中各种非共价键(氢键、范德华相互作用)在产生总能量中所占的比例。

利用声共振混合技术成功制备了 CL-20:HMX(2:1 摩尔比)含能-含能共晶体,这种方法能大大提高安全性,准备进一步扩大生产。

英国爱丁堡大学化学学院的 K.S.Hope 等^[7]学者采用声共振技术制备出了 NTO/4ATZ 共晶、NTO/44BP 共晶和 NQ/H5NP 共晶。

声共振技术已实现多种共晶材料的制备,产品得率较高,消耗溶剂非常少,成品后处理容易,制造成本相对较低,比较适合工程化放大。

4 声共振技术在火炸药领域其他方面应用

4.1 PBX 炸药的混合^[8]

图 4 是 BAE 公司的试验室 RAM 设备。BAE 公司利用试验室 RAM 成功地生产含铝 RDX89%、HTPB5%的 PBX,通过 RAM 制得的样品与传统行星式搅拌混合样品力学性能相当^[9]。这里对 12 种空心装药战斗部进行了检测,6 种 PBX 装药在壳体内通过声共振混合,6 种装药通过传统的行星式混合方式混合。试验结果表明:所有的装药成功爆轰,形成射流并穿透多层钢板。



图 4 BAE 公司的试验室 RAM 设备

在由 BAE 系统所完成的试验中,通过 RAM 技术生产了 400 g 聚合物粘结炸药。将其制成空心装药,并连接电雷管,进行含能材料测试评估。该装药所产生的爆轰穿透了 9 块 1 英寸厚的软钢板,与传统方法生产的混合炸药相比,爆炸威力和穿透力提高了 20%。

BAE 公司表示,RAM 的声场可以让混合物利用更多粘性液体,不再需要传统上用于促进叶片运动的“溶剂”,能够产生“更纯净的”爆炸混合物^[10]。

4.2 在推进剂中的应用

2003 年美国化学工程师年度会议上,SCOTT 报道了利用声共振混合技术成功制备凝胶推进剂的事例;2010 年的多个 JANNAF 会议以及 NAMF 混合技术会议上,美国多次报道了该混合技术在固体推进剂混合方面的应用研究;2012 年也有报道表明,美国陆军研究发展工程中心在其 FREEDM 项目中,已将该技术列为满足未来高性能火炸药发展需求的新制造工艺技术。

荷兰 TNO 对浇注固化混合和声共振混合工艺加工推进剂进行了比较,制备了 AN/HTPB 基复合固体推进剂。结果表明,氧化剂颗粒、推进剂的均匀性、密度和燃速性质不受加工方法的影响^[11]。

4.3 混合高固体含量的 Al/Bi₂O₃ 体系^[12]

对于敏感性纳米复合含能材料粉末,例如纳米铝热剂,其传统加工方法是通过超声波混合固体含量很低的有机溶剂悬浮液。由于溶剂含量较高和相关的加工问题,限制了纳米铝热剂的应用。本项研究工作介绍纳米铝热剂性能和混合质量,通过 LabRAM 声共振混合器混合高固体含量的材料,并和超声混合相对照。特别是在极性溶剂二甲基甲酰胺(dimethylformamide,DMF)中处理 Al/Bi₂O₃ 体系,发现混合后物料的性能和总质量与加工过程中固体物质体积有很大的关系,提高固体体积含量会使颗粒不易分离,导致更多的颗粒相互作用和更均匀的混合。使用新方法按照 30% 体积固含量加工的材料性能与传统超声混合结果相似,将固体含量提高到 30% 以上时,因为干燥粉末对静电非常敏感,性能将降低且易产生另外的安全性问题。这种混合方式比传统超声混合方法使用的溶剂少许多,材料最终的密度更高,容易进行扩试。另外,将溶剂与 30% 体积固含量潮湿的纳米铝热剂混合,从一个布洒器中混合并沉淀,观察到和干粉相比较,静电放电感度降低超过 5 个数量级。这种钝感性使高密度纳米铝热剂能够安全沉降进入到设备中。

5 声共振技术的发展前景和我国进行声共振技术研究的建议

目前对大规模与超大规模的声共振工艺技术仍需深入研究。声共振混合技术由于具有无浆混合、整场混合的优点,在含能材料混合、共晶方面的应用仅是其功能发挥的一部分。随着研究的深入,声共振混合装置的多样化设计,声共振混合技术将在

含能材料的化学反应、成球、包覆、光泽等方面发挥其更大优势。就目前研究进展来看,声共振混合技术有望在更多的领域发挥更大的作用,特别是针对超细材料、高粘态材料等的混合^[13]。

美国、英国国防部均将声共振混合技术称为“可能改变游戏规则颠覆性技术”和“可能提升弹药不敏感性能的新技术”,美国众议院军事委员会认为声共振混合技术能获得更加广泛的应用,具有提高国防部弹药企业工业能效和产能的潜力。可以预见,声共振混合技术一旦在火炸药大规模生产中得以应用,将能生产现有制备或生产工艺无法制得的新型高能火炸药,同时能提高得率和产能,降低生产成本和“三废”产生量,应用前景广阔。

目前国内已有多家机构掌握了声共振混合设备的原理和设计方法,但是在含能材料中的应用只有西安近代化学研究所进行了相关的研究,今后在设备的程序控制、机理研究、材料分类匹配和大规模生产方面仍需进一步探索,进一步验证该工艺的安全性和高效性,提高火炸药生产工艺的安全可靠性。

总的来说,国外的试验表明声共振混合技术能够在更短的时间内获得更高质量的最终混合物。具备无混合元件介入、无局部强剪切、免清理、安全、易于放大等优点,我国在声共振加工设备的研发、在火炸药的应用研究方面还处在初级阶段,在火炸药迫切需求新型混合方式的大背景下需要进一步加大研究的力度。

6 结论

1) 法国 Roxel 公司开展了声共振混合技术的机理研究,美国利用声共振混合技术制造了共晶炸药。

2) 声共振混合技术已经用于制备 CL-20/MDNT 和 CL-20/HMX 等共晶,生产过程消耗溶剂非常少,成品后处理容易,制造成本相对较低,比较适合工程化放大。

3) 声共振混合技术可用于 PBX 炸药的混合,英国 BAE 公司已利用声共振混合技术制造空心装药,并进行了性能测试,该工艺还可以处理铝热剂 Al/Bi₂O₃ 体系。

参考文献:

- [1] 蒋浩龙, 王晓峰, 陈松, 等. 声共振混合技术及其在火炸药中的应用[J]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 236-238.
- [2] 邓在银, 韩长青, 朱红秋, 等. 新技术在含能材料制造中的研究进展[C]. 成都: 2018 年火炸药技术学术研讨会, 101-105.
- [3] 范雪坤. 国防科技信息网 www.dsti.net. 声共振混合器将成为弹药生产技术的颠覆者[OL]. 北方科技信息研究所.
- [4] WILMET A. ResonantAcoustic® Mixing-Processing and Formulation Challenges for Cost Effective Manufacturing[C]. IMEMTS 2015 Rome, Italy-May 18th-21st: 6B-2-WILMET.
- [5] ANDERSON S R, DUBÉ P, KRAWIEC M, et al. Promising CL-20-Based Energetic Material by Cocrystallization2016 Propellants Explosives Pyrotechnics[J]. 2016, 41(5): 783-788.
- [6] ANDERSON S R, ENDE D A, SALAN J S, et al. Preparation of an Energetic-Energetic Cocrystal using Resonant Acoustic Mixing[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2014, 39(5): 637-640.
- [7] HOPE K S, LLOYD H J, MICHALCHUK A L, et al. Resonant acoustic mixing: its applications to energetic materials[C]//Proceedings of New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2015: 134-143.
- [8] DAVEY R J, WILGEROTH J M, BURN A O. New Age of PBX Manufacturing: Optimisation of RAM[C]. 49th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT June 26-29, 2018: 123.
- [9] WILGEROTH J M, DAVEY R J, BURN A O. Resonant, In-Case Mixing of A Polymer-Bonded Explosive Shaped Charge[C]. 49th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT June 26-29, 2018: 28.
- [10] JARDIM W C. BAE Systems outlines new explosive production process[J]. Jane's International Defense Review, 2019(10): 1-3.
- [11] ZEBREGS M, MAYER A E H J, HEIJDEN A E D M V D. Comparison of Propellant Processing by Cast-Cure and Resonant Acoustic Mixing Propellants, Explosives[J]. Pyrotechnics, 2020, 45(1): 87-91.
- [12] NELLUMS R R, TERRY C, TAPPAN B C, et al. Effect of Solids Loading on Resonant Mixed Al-Bi₂O₃ Nanothermite Powders[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2013, 38(5): 605-610.
- [13] 马宁, 陈松, 蒋浩龙, 等. 声共振混合技术在含能材料领域应用研究进展及展望[J]. 兵工自动化, 2017, 36(7): 20-24.