

CL-20 基挤注型传爆药药浆流变特性研究

郭文建, 安崇伟, 李鹤群, 米向超, 王晶禹

(中北大学 化工与环境学院, 太原 030051)

摘要:通过差示扫描量热仪(DSC)测试,六氮杂异伍兹烷(CL-20)与聚叠氮缩水甘油醚(GAP)具有较好的内相容性;利用R/S流变仪分别研究了GAP与三乙酸甘油酯(GT)不同增塑比黏度、CL-20与GAP不同混合比例、不同温度、不同粗细比例的传爆药药浆黏度特性;研究发现,GAP与三乙酸甘油酯(GTA)不同增塑比例(3:1、3:2、3:3)的混合黏度分别为0.85 Pa·s、0.45 Pa·s、0.30 Pa·s;CL-20固含量81%的粗($d_{50} < 200 \mu\text{m}$)细($d_{50} < 5 \mu\text{m}$)粒径传爆药药浆的黏度分别为10 Pa·s、30 Pa·s;不同粒度级配的药浆粗细比例(1:2)与(2:1)的药浆黏度相差不大;粗细比例(1:2)CL-20固含量79%、80%、81%的药浆黏度依次升高。

关键词:CL-20;药浆黏度;增塑比;粒度级配

本文引用格式:郭文建,安崇伟,李鹤群,等. CL-20 基挤注型传爆药药浆流变特性研究[J]. 四川兵工学报,2014(10):18-20.

中图分类号:TQ433

文献标识码:A

文章编号:1006-0707(2014)10-0018-04

Rheological Properties of Extruded Booster Charge Slurry Based on CL-20

GUO Wen-jian, AN Chong-wei, LI He-qun, MI Xiang-chao, WANG Jing-yu

(College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Hexaazaisowurtzitane (CL-20) has a good compatibility with glycidyl azide polymer (GAP) by differential scanning calorimeter (DSC) method. R/S rheological instrumentation was employed investigate the viscosity of different plasticization ratios of GAP and glyceryl triacetate (GT). The viscosity of different proportions, temperatures and particle size ratio of CL-20-based slurry were investigated too. Results show that the viscosity of different plasticization ratios of GAP and GT(3:1, 3:2, 3:3) are 0.85 Pa·s, 0.45 Pa·s and 0.30 Pa·s, respectively. The viscosity of different particle size ($d_{50} < 200 \mu\text{m}$, $d_{50} < 5 \mu\text{m}$) 81% CL-20 of explosive slurry are 10 Pa·s and 30 Pa·s respectively. However, the viscosity of large and small particle size ratio(1:2) and (2:1) explosive slurry is nearly the same. The viscosity of 77%, 79% and 81% CL-20-based slurry (large, small particle ratio 1:2) were increased successively.

Key words: CL-20; slurry viscosity; plasticization ratio; particle gradatio

Citation format: GUO Wen-jian, AN Chong-wei, LI He-qun, et al. Rheological Properties of Extruded Booster Charge Slurry Based on CL-20[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2014(10): 18-20.

传爆药在弹药的爆炸序列中起着传递和扩大爆轰的重要作用,在航天、航空、核武器中都是不可缺少的爆炸元件,传爆药性能的好坏决定着引信能否向战斗部输出足够的能量并可可靠地起爆战斗部,决定了武器系统的安全性^[1],进入

21世纪后,微装药与微爆轰成为传爆药研究重点。传爆药不仅要求小型化并且必须能输出足够高的能量。传爆药爆炸网络临界直径小(一般在0.5 mm),这给微挤注工艺带来巨大的挑战,它需要在保证安全的情况下用大压力将传爆药药

浆注入到微型沟槽中,这需要科学的数据作为支撑和参考以保证挤注工艺安全进行,传爆药药浆的流变特性数据在挤注中就变的尤为重要^[2-3]。

近年来,传爆药和高能黏结炸药的流变特性和力学性能越来越受到人们的关注。李明等^[4]研究了一种含 TATB 的高聚物粘结炸药(PBX)的蠕变性能及其蠕变柔量函数形式,研究发现 PBX 的力学性能与温度强烈相关。涂小珍等^[5]研究得到 TATB 基高聚物粘结炸药的压缩强度拉伸强度抗蠕变持久应力及持久时间均随温度升高而降低。鲁国林等^[6]采用旋转黏度计研究了醇胺类助剂对丁羟推进剂药浆流变性能的影响,发现含三乙醇胺三氟化硼络合物(TEA·BF₃)的丁羟推进剂药浆在低切变力下的表现黏度急剧增大,从而导致药浆的流动和流平性变差。此外,温茂萍等^[7]采用纳米压痕技术测试并比较研究了高聚物粘结炸药材料的抗变形能力。可以说,传爆药和高能粘结炸药的流变特性和力学性能得到了重视。

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),理论爆速 9 580 m/s,是迄今为止能量密度最高的硝酸炸药,但是,CL-20 较高的感度影响了其在很多方面的运用,聚叠氮缩水甘油醚(GAP)具有能量密度高、安全性好、环境友好等优点,是良好粘结剂^[8-9]。本次实验研究采用 CL-20 与 GAP 共混,利用差示扫描量热法(DSC)测试其相容性。通过流变仪分别测试粗细 CL-20、GAP 和三乙酸甘油酯(GT)混合药浆黏度,不同 CL-20 粒度级配和温度的传爆药药浆黏度,不同 CL-20 固含量的传爆药药浆黏度。为我们在传爆药微通道挤注提供数据参考,保证挤注工艺安全进行。

1 实验部分

差示扫描量热仪(DSC),德国 Netzsch 公司;R/S Plus 流变仪,美国 Brookfield 公司。GAP,黎明化工;GT,上海亨越精细化工有限公司;原料 CL-20,国营 375 厂;细化前 CL-20 粒径 $d_{50} < 200 \mu\text{m}$,细化后粒径 $d_{50} < 5 \mu\text{m}$,达到微米级别,满足粒度级配的要求^[10]。CL-20 细化前后 SEM 图片如图 1 所示。

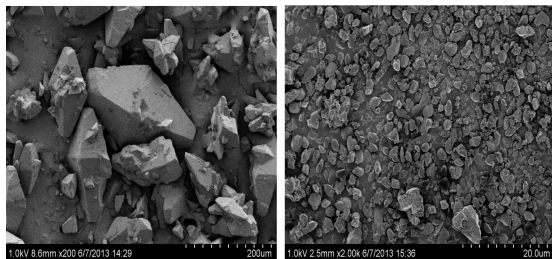


图 1 CL-20 细化前后 SEM 照片

2 相容性分析

取质量比为 1:1 的 CL-20/GAP 样品 0.7 mg,升温速率

5、10、20 K/min,气氛为流动 N₂,流速为 40 mL/min。利用 Kissinger^[11]方程对 DSC 数据分析,通过对 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 和 $\frac{1}{T_{pi}}$ 线性拟合,求出表观活化能 E_a ,Kissinger 方程如下所示

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_{pi}} \quad (1)$$

式(1)中: β_i 为升温速率(K/min); T_{pi} 为峰温(K); A 为 Arrhenius 指前因子(S^{-1}); E_a 为表观活化能(J/mol); R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[12]。由表 1 可见,混合药浆和单质 GAP、CL-20 在 β_i 为 10 K/min 下的分解峰温差值 ΔT_p 分别为 0.4 °C、1.1 °C,这表明 GAP 粘结体系几乎没有参与 CL-20 的热分解过程,GAP/CL-20 的活化能较之 CL-20 升高了 3.17 kJ/mol,混合体系材料相容性较好,可以作为新型传爆药使用。

表 1 GAP、CL-20 与 GAP/CL-20 峰温及动力学参数

样品名称	峰温 T_p (10 K/min)	活化能 E_a / (kJ·mol ⁻¹)	$\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$
GAP	251.1 °C	211.89	38.507 58
CL-20	251.5 °C	183.85	32.006 52
GAP/CL-20	250.2 °C	186.56	14.698 83

3 配方药浆黏度测试

3.1 塑化剂黏度测试

在设计传爆药的配方过程中,选定的塑化剂为三乙酸甘油酯(GT),为了判断其工艺性能,分别制备 3 组不同比例 GAP 与 GT(3:1、3:2、3:3)混合样品并设定 R/S 流变仪参数测定其黏度。测试结果如图 2 所示。

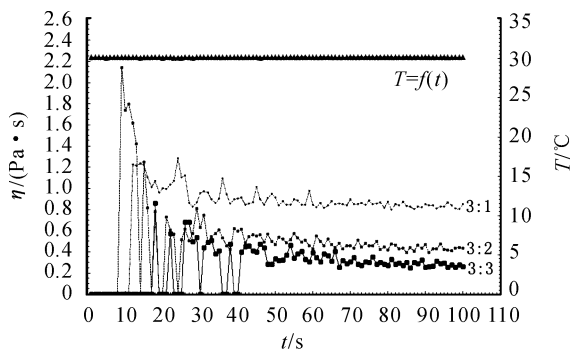


图 2 GAP 与 GT 不同混合比例(3:1、3:2、3:3)的黏度测试图(测量时间、最大剪切率、开始剪切率、取点数、温度分别为 100 s、100 s⁻¹、0.6 s⁻¹、100、30 °C)

从图 2 中可以看出 3 组样品均随着 GAP 比例下降,混合物的黏度也相应依次下降,测定 60 s 以后,3 组样品的黏度逐渐趋于稳定,样品黏度不随着剪切率的升高而发生变化,稳定后的 GT 与 GAP 混合黏度按 GAP 比例从高到低依次为 0.85 Pa·s、0.45 Pa·s、0.3 Pa·s。在实际的配方设计时,

增塑剂含量太高会导致传爆药固化后渗油,因此选取 GT 与 GAP 为 1:1 作为本次药浆黏度测试的增塑比。

3.2 CL-20 粒度、温度对药浆黏度的影响

现分别配制含 81% CL-20、9.5% GAP、9.5% GT 的两种粗细传爆药药浆,捏合 25 min。设置 R/S 流变仪参数并测定两种药浆黏度。黏度测试结果如图 3 所示,从图 3 中很明显的发现细颗粒 CL-20 传爆药药浆比粗颗粒 CL-20 传爆药药浆的黏度在不同的剪切率下均高出数倍,尤其在低剪切速率下细颗粒较之粗颗粒黏度更为明显,随着剪切速率的提高,粗细 CL-20 传爆药药浆的黏度均呈反比例函数迅速下降并趋于稳定,在黏度稳定阶段,细颗粒药浆的黏度为 30 Pa·s,粗颗粒药浆的黏度为 10 Pa·s。从测试中可以很清楚地发现细颗粒的药浆黏度比粗颗粒大的多,是因为细颗粒 CL-20 具有比表面积大的特点,高比表面能使 CL-20 小颗粒相互吸附,在相同剂量粘结剂 GAP 的作用下,细颗粒 CL-20 配方就表现出比粗颗粒 CL-20 较高的黏度特性。

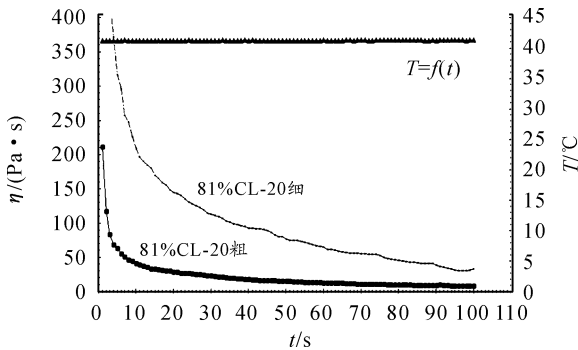


图 3 81% 粗细 CL-20 药浆黏度测试图(测量时间、最大剪切率、开始剪切率、取点数、温度为 100 s、 100 s^{-1} 、 0.6 s^{-1} 、100、40 °C)

为了进一步了解粗细颗粒和温度对配方黏度的影响程度,现配制 a 配方(81% CL-20, 粗细比例 1:2, 9.5% GAP, 9.5% GT)捏合 25 min。配制 b 配方(81% CL-20, 粗细比例 2:1, 其他条件不变),设置 R/S 流变仪参数,分别测试两组药浆黏度。测试结果如图 4 和 5 所示。

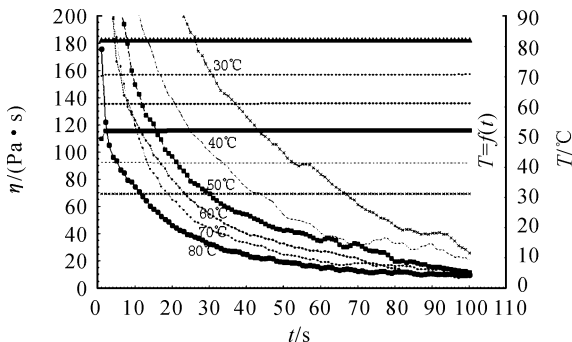


图 4 81% CL-20 粗细比例 1:2 在不同温度下的黏度变化图(测量时间、最大剪切率、开始剪切率、取点数、温度分别为 100 s、 100 s^{-1} 、 0.6 s^{-1} 、100、30~80 °C)

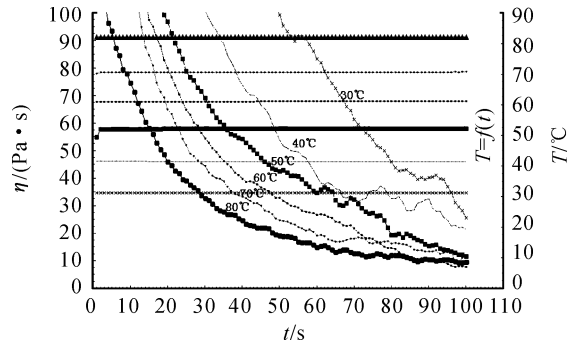


图 5 81% CL-20 粗细比例 2:1 在不同温度下的黏度变化曲线(测量时间、最大剪切率、开始剪切率、取点数、温度分别为 100 s、 100 s^{-1} 、 0.6 s^{-1} 、100、30~80 °C)

从图 4 可以清楚地发现随着温度升高药浆黏度呈相应梯度下降,图 5 中药浆黏度变化趋势与图 4 一致,但 b 配方药浆在不同剪切速率下的黏度略微下降。不同的 CL-20 粒度级配药浆黏度影响不大,原因可能是较长时间的捏合导致 a、b 配方中 CL-20 颗粒相互吸附,药浆密度相近,从而导致药浆黏度趋同。可以清楚地看到图 4 和图 5 中温度对黏度影响极大,a、b 配方药浆黏度均随着温度的升高而显著地下降。

为了比较不同固含量对药浆黏度的影响,CL-20 比例分别为 77%, 79%, 81% 的样品(CL-20 粗细比例为 1:2, GAP 与 GT 比例为 1:1),设置 R/S 流变仪测量参数,进行黏度测试。如图 6 所示,77%、79%、81% 固含量的药浆黏度依次呈梯度的升高,药浆黏度均随着剪切率的升高呈反函数趋势下降,但是,79% 和 81% 的固含量药浆在高剪切率(80 s^{-1})下的黏度几乎相同,77% 固含量药浆黏度在不同剪切速率均与其他两组配方呈平行的状态,可以看出 CL-20 固含量超过 81% 的配方黏度开始趋同。

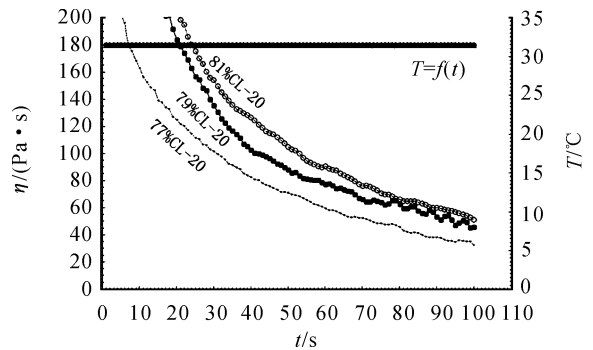


图 6 81%、79%、77% CL-20 黏度变化曲线(最大剪切率、开始剪切率、取点数、温度分别为 100 s、 100 s^{-1} 、 0.6 s^{-1} 、100、30 °C)

4 结论

GAP 与 CL-20 相容性较好,可作为新型传爆药配方。GAP 与 GT 不同增塑比的黏度随 GAP 含量的(下转第 28 页)

综上所述,所采用的免疫遗传算法通过对遗传算法的改进,有效提高了算法收敛速度,获得了较好的全局最优解,改善路径质量,为路径规划提供了一种较好方法。

4 结束语

本文对应用于轮式装甲车辆 CGF 路径规划的免疫遗传算法进行了较为深入研究,提出的种群初始化方法有效改善了初始路径的质量,提高了算法性能;设计适应度函数,既考虑可行路径,也考虑了不可行路径,通过采用积的形式来确定综合适应度,避免求取权系数带来的问题;浓度计算通过采用比较相同路径点的数量来求取,计算简便;设计和改进了选择算子、交叉算子、变异算子、删除算子、插入算子和免疫记忆算子。最后通过仿真实验表明,免疫遗传算法的性能较遗传算法有一定提高,表现在算法收敛更快和路径质量更优。

参考文献:

- [1] 周明,孙树栋. 遗传算法原理及应用[M]. 北京:国防工业出版社,1999.
- [2] Castro D, Zuben V. The Clonal Selection Algorithm with Engineering Applications [M]. Proc of Las Vegas USA, 2000.
- [3] Castro D, Zuben V. Learning and Optimization Using the Clonal Selection Principle[C]. IEEE Transaction on Evolutionary Computation, 2002.
- [4] 胡事民,刘利刚,刘永进,等. 计算机图形学[M]. 北京:清华大学出版社,2009.
- [5] Heninger. Performance and optimization of human control strategy autonomous system. 2002.
- [6] 陈曦. 基于免疫遗传算法的移动机器人路径规划研究[D]. 长沙:中南大学,2008.

(责任编辑 周江川)

(上接第 20 页)升高而升高。CL-20 粒径大小直接影响着药浆黏度,温度与药浆黏度强烈相关,具体表现为温度越高药浆的黏度越低。CL-20 固含量 81% 以上的配方黏度开始趋同。

参考文献:

- [1] 王作山,刘玉存,张景林. 装药尺寸对传爆药传爆可靠性的影响[J]. 中国安全科学学报,2003,13(2):31-33.
- [2] 宋伟东,刘玉存,刘登程. 起爆逻辑网络用挤注型传爆药研究[J]. 火工品,2010(4):10-13.
- [3] 冯国田. 我国传爆药研究情况简介[J]. 火工品,1999(2):94-95.
- [4] 李明,温茂萍,何强,等. TATB 基高聚物粘结炸药的蠕变特性研究[J]. 含能材料,2005,13(3):150-153.
- [5] 涂小珍,张波,韦兴文. TATB 基高聚物粘结炸药高温力学性能[J]. 含能材料,2013,21(3):306-309.
- [6] 鲁国林,王北海. 醇胺类助剂对丁羟推进剂药浆流变性

能的影响[J]. 推进技术,2000,21(4):77-80.

- [7] 温茂萍,蓝林钢,田勇,等. 高聚物粘结炸药及涂层表面抗变形与回弹性研究[J]. 含能材料,2009,17(1):42-45.
- [8] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-Based Formulations [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2005, 41(2):121-132.
- [9] 倪冰,覃光明,冉秀伦. GAP/HTPB 共混粘合剂体系的力学性能研究[J]. 含能材料,2010,18(2):167-173.
- [10] 柴涛,张景林. HMX 粒度、粒度级配对混合传爆药性能影响的研究[J]. 中国安全科学学报,2000,10(3):71-74.
- [11] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957(29): 1702.
- [12] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2008.

(责任编辑 周江川)