

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.05.001

球形 NQ 对 DNAN 基熔铸炸药流变性能的影响*

杨 斐^① 李宗谕^② 李秉擘^① 王 玮^① 罗一鸣^① 芮久后^③ 赵 雪^③
①西安近代化学研究所(陕西西安,710065)
②保利澳瑞凯(山东)矿业服务有限公司(山东威海,264499)
③北京理工大学机电学院(北京,100081)

[摘 要] 为研究硝基胍(NQ)球形化对 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)/NQ 体系流变性能的影响,采用旋转黏度仪研究了固体质量分数、剪切速率、颗粒形状及级配、工艺温度等因素引起的 DNAN/NQ 悬浮体系表观黏度的变化规律。结果表明:随着悬浮液固体质量分数的增加,表观黏度呈先缓慢增加至拐点再急剧增加的趋势,球形 NQ 与级配球形 NQ 在 DNAN 中的临界固体质量分数分别为 55% 和 70%;固体质量分数越高,DNAN/NQ 悬浮体系表观黏度受剪切速率的影响愈发明显,假塑性程度越高;相同条件下,颗粒越不规则,悬浮液体系越偏离牛顿流体,颗粒级配可有效降低悬浮液体系的假塑性程度;Arrhenius 方程可精确描述 DNAN/球形 NQ 悬浮液在 96~115℃ 时表观黏度与温度的关系,悬浮液固体质量分数由 0 增加至 41.18% 时,流动活化能由 36.69 kJ/mol 增加到 47.59 kJ/mol,悬浮液体系表观黏度相对温度变化越敏感。

[关键词] 球形 NQ;DNAN;熔铸炸药;流变性能

[分类号] TJ55

Effect of Spherical Nitroguanidine on Rheological Properties
of DNAN-Based Melt-Cast Explosive

YANG Fei^①, LI Zongyu^②, LI Bingbo^①, WANG Wei^①, LUO Yiming^①, RUI Jiuhou^③, ZHAO Xue^③
①Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)
②Poly Orica (Shandong) Mining Services Co., Ltd. (Shandong Weihai, 264499)
③School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology (Beijing, 100081)

[ABSTRACT] In order to study the effect of nitroguanidine (NQ) spheroidization on rheological property of DNAN/NQ suspensions, the influence of solid content, shear rate, particle shape and gradation, process temperature on apparent viscosity of 2,4-dinitroanisole (DNAN)/NQ suspensions were investigated by rotating viscometer. Results show that the apparent viscosity increases slowly to the inflection point and then increases sharply with the increase of solid content of the suspension, and the critical mass fraction of spherical NQ and particle graded spherical NQ in DNAN are 55% and 70% respectively. With the increase of solid content, the influence of shear rate on the apparent viscosity of DNAN/NQ suspension system is more obvious, and the degree of pseudoplastic is higher. Under the same process conditions, the more irregular the particles are, the more the suspension system deviates from Newtonian fluid, and particle gradation can effectively reduce the pseudoplasticity of the suspension system. The influence of temperature on the apparent viscosity can be accurately described by the Arrhenius equation when the process temperature is in the range of 96-115℃. When mass fraction of solid in the suspension increases from 0 to 41.18%, flow activation energy increases from 36.69 kJ/mol to 47.59 kJ/mol, and apparent viscosity of the suspension is more sensitive to the change of temperature.

[KEYWORDS] spherical nitroguanidine; DNAN; melt-cast explosives; rheological property

* 收稿日期:2021-03-09
第一作者:杨斐(1990-),男,硕士,助理研究员,主要从事熔铸炸药配方及工艺技术研究。E-mail:yanguu8821@163.com
通信作者:罗一鸣(1980-),男,博士,研究员,主要从事熔铸炸药配方及工艺技术研究。E-mail:iarmlym@126.com

引言

硝基胍(nitroguanidine, NQ)是一种重要的不敏感单质炸药,其安全性能不亚于三氨基三硝基苯(TATB),能量较TATB高、接近黑索今(RDX),且价格低廉、不吸湿、毒性小,具有良好的应用前景^[1]。但工业级NQ为中空的 α 晶型,外观呈细小的长针形,堆积密度极低($0.15 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$),表面缺陷较多,无法直接应用于研制高性能混合炸药^[2],必须将其改制成高品质、高堆积密度的球形晶体。

作为提高火炸药综合性能的关键技术,高品质球形炸药制备及应用技术自20世纪70年代已被广泛研究。学者们采用不同的重结晶工艺,分别制备出了堆积密度为 $0.98 \sim 1.08 \text{ g/cm}^3$ 的高品质球形NQ^[3-4],极大地促进了NQ在炸药配方中的应用;美国、波兰、德国等相继推出了IMX-101、IMX-103、AFX系列、HX系列、PB-NQ-1、DEM N和PBAN5等含NQ的炸药配方^[5-7]。国内在高品质球形NQ的制备与应用技术研究方面起步较晚。近年来,北京理工大学、南京理工大学、中北大学等单位在高致密球形NQ工程化制备技术方面取得了突破,采用喷雾结晶法、溶剂/非溶剂法等制备了堆积密度为 $1.08 \sim 1.27 \text{ g/cm}^3$ 的球形NQ^[8-9];韩进朝等^[10]研究了球形NQ对发射药热安定性及力学性能的影响。而球形NQ在混合炸药应用基础技术方面研究较少,阻碍了其在炸药领域的应用。

流变性能是评价熔铸炸药工艺性能的关键指标^[11],对熔铸炸药成型及装药质量产生重大影响,进而影响炸药装药的能量、安全等综合性能。研究表明,固相颗粒的粒度、含量、形状和级配等对药浆的流变性能有较大影响^[12-14]。因此,高品质球形化炸药的使用势必影响熔铸炸药药浆的流变性能。

基于此,采用流变学方法研究球形NQ含量、颗粒形状及级配、体系温度对2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)/NQ炸药体系流变性能的影响规律,并与普通NQ进行了对比;结合两种NQ的微观形貌和晶体密度等分析了造成流变性能差异的原因。为研制低成本、高性能不敏感炸药并拓展球形NQ在熔铸炸药中的应用奠定基础。

1 试验

1.1 原材料及仪器

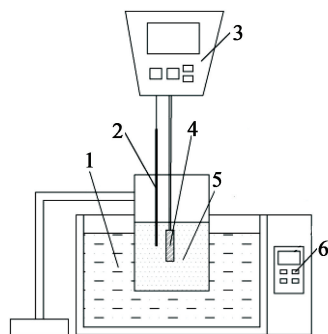
DNAN,纯度大于99%,湖北东方化工有限公司;普通NQ、中粒度球形NQ($d_{50} = 200 \mu\text{m}$)和颗粒

级配的球形NQ($d_{50} = 1\ 000, 200, 30 \mu\text{m}$),工业级,辽宁辽阳特种化工有限公司。

光学显微装置,日本奥林巴斯公司;JSM5800型扫描电镜,捷欧路日本电子公司;D/MAX-2400型X射线粉末衍射仪,日本理学公司;FLEX11 3500 Bluewave型激光粒度测试仪,美国麦奇克仪器有限公司;NDJ-5S型旋转黏度仪,上海精密科学仪器有限公司。

1.2 样品制备及表观黏度测试

将DNAN和NQ按一定配比称量,分别加入到熔药容器中进行熔化混合,待达到测试温度且搅拌均匀后开始测量。为避免固相颗粒沉降对测试结果的影响,在每次测量之前应充分搅拌DNAN/NQ悬浮液,设置转速后迅速测量,记录10个表观黏度数据,用其平均值代表此工艺条件下的表观黏度。试验测试装置见图1所示。



1 - 恒温油浴;2 - 热电偶;3 - 黏度测试仪;4 - 测试转子;
5 - DNAN/NQ 悬浮液;6 - 温度控制仪。

图1 黏度测试装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of viscosity test device

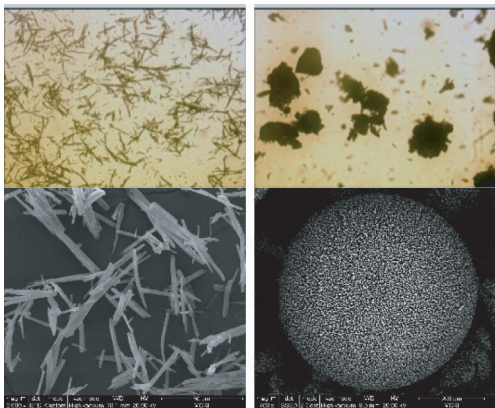
2 结果与讨论

2.1 球形NQ与普通NQ性能表征

2.1.1 晶体形貌及结构

通过光学和扫描电子显微镜表征了两种NQ的微观形貌,如图2所示。普通NQ呈绒絮针状,颗粒间相互交织,较易团聚;针状NQ表面不是很光滑平整,存在许多的裂纹等晶体缺陷。球形NQ的晶体形貌则规整许多,大部分为类球形,有个别晶体球形化程度较好,晶粒表面没有明显的缺陷。

对两种NQ进行XRD表征,见图3。球形NQ的衍射峰位置与普通NQ基本一致。与标准卡片进行匹配分析,球形NQ的XRD图谱与NQ标准卡片(PDF#41-1884)的匹配率(FOM值)仅为2.7,说明其匹配性较好。球形NQ与普通NQ相对于标准谱图



(a) 普通 NQ (b) 球形 NQ

图 2 普通 NQ 与球形 NQ 的微观形貌

Fig.2 Micro appearance of raw NQ and spherical NQ

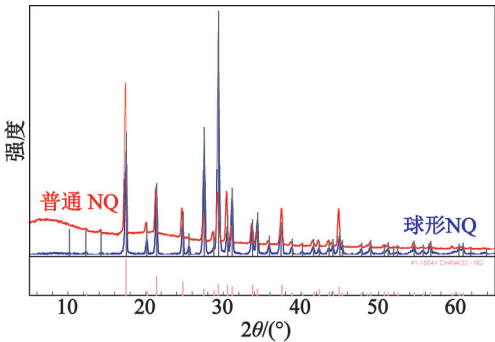


图 3 普通 NQ 与球形 NQ 的 XRD

Fig.3 XRD of raw NQ and spherical NQ

都无杂质衍射峰,说明晶体结构并未发生改变。对比两种 NQ 的 XRD 衍射峰强度,球形 NQ 的衍射峰强度大部分高于普通 NQ 的衍射峰强度,这与球形 NQ 晶体表面缺陷减少、结构更为致密有关。

2.1.2 晶体密度及堆积密度

采用气体置换法及量筒法分别对两种 NQ 的晶体密度和堆积密度进行了测试,测试结果见表 1。

由表1可见,球形NQ晶体的实测密度明显高

表 1 晶体密度及堆积密度测试结果

Tab.1 Test results of crystal density and

材料	理论密度	实测密度	bulk density	
			自然堆积密度	振动堆积密度
普通 NQ	1.770	1.710	0.188	0.283
球形 NQ	1.770	1.758	0.781	0.855

于普通 NQ,与理论密度接近;结合电镜图片,说明球形 NQ 晶体致密度高、晶体缺陷少,晶体质量优于普通 NQ。球形 NQ 的自然堆积密度和振动堆积密度较普通 NQ 有显著提升,可见晶体形状的改变对炸药颗粒的堆积密度有很大影响。普通 NQ 由于晶粒较细长,且晶粒尺寸也小,在堆积过程中晶粒之间很容易形成嫁接,从而产生较多的空隙;球形化后的 NQ 由于颗粒形状较为规则、晶体质量提高、缺陷减少,所以在堆积过程中颗粒间填充较好,产生的空隙大幅减少。

2.2 球形 NQ 含量对 DNAN/NQ 体系流变性能的影响

在工艺温度 105 ℃ 条件下,分别测试了普通 NQ、中粒度球形 NQ 及颗粒级配球形 NQ 在不同固体质量分数(w_r 、 w_s 、 w_j)下对 DNAN/NQ 悬浮液体系表观黏度 η_a 的影响规律,分析了转速与表观黏度的关系。具体试验样品信息见表 2。

首先,测试了恒定剪切速率(转速为 12 r/min)下 3 种 NQ 的固体质量分数(w_r 、 w_s 、 w_j)对 DNAN/NQ 悬浮液表观黏度的影响,结果见图 4。由图 4 可知:3 条曲线的变化规律大致相同;初始随着固体质量分数的增加,悬浮液体系的表观黏度缓慢增加;当固体质量分数达到一定值时,曲线上出现一个拐点;在该拐点之后,曲线斜率大幅增加,悬浮液表观黏度出现突变型增大。3 条曲线的差别在于 3 个拐点及

表 2 不同固体质量分数的 DNAN/NQ 试验样品

Tab.2 DNAN/NQ test samples with different solid contents

序号	样品质量/g		w_r / %	序号	样品质量/g		w_s / %	序号	样品质量/g		w_j / %
	DNAN	普通 NQ			DNAN	球形 NQ			DNAN	级配球形 NQ	
1 [#]	150	0	0	11 [#]	150	0	0	21 [#]	150	0	0
2 [#]	150	2	1.32	12 [#]	150	7	4.46	22 [#]	150	17	10.18
3 [#]	150	7	4.46	13 [#]	150	17	10.18	23 [#]	150	40	21.05
4 [#]	150	12	7.41	14 [#]	150	40	21.05	24 [#]	150	70	31.82
5 [#]	150	17	10.18	15 [#]	150	70	31.82	25 [#]	150	100	40.00
6 [#]	150	27	15.25	16 [#]	150	100	40.00	26 [#]	150	150	50.00
7 [#]	150	40	21.05	17 [#]	150	150	50.00	27 [#]	150	200	57.14
								28 [#]	150	250	62.50
								29 [#]	100	215	68.25

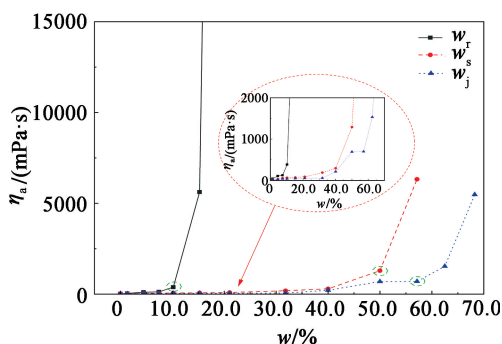


图 4 固体质量分数对 DNAN/NQ 体系表观黏度的影响

Fig. 4 Effect of solid contents on the apparent viscosity of DNAN/NQ suspensions

达到工艺极限的固体质量分数(临界固体质量分数)。DNAN/普通 NQ 表观黏度曲线的拐点出现在固体质量分数为 10% 的时候,临界固体质量分数为 21% 左右;而 DNAN/球形 NQ 表观黏度曲线的拐点出现在固体质量分数为 50% 的时候,临界固体质量分数为 55% 左右;DNAN/级配后球形 NQ 表观黏度曲线的拐点出现在固体质量分数为 57% 的时候,临界固体质量分数为 70% 左右。可见,NQ 固体质量分数对悬浮液体系的表观黏度有显著的影响,固体质量分数越高,影响程度越大。原因是当悬浮液内的 NQ 颗粒含量较低时,少部分 NQ 颗粒溶解于 DNAN 中,剩下的 NQ 颗粒之间存在足够的液相 DNAN,颗粒之间的相互作用较少,转子搅拌受到的固体颗粒阻力较小,表观黏度较低;当固体质量分数增加后,填充于 NQ 颗粒缝隙的液相 DNAN 载体越来越多,造成自由态 DNAN 载体越来越少,固相颗粒的间距显著降低,颗粒的相对运动变得困难,搅拌阻力由于固相颗粒的碰撞和摩擦频率升高而显著增大,悬浮液的流动性下降,表观黏度增大;当 NQ 的质量分数达到拐点时,颗粒间的距离大大缩小,甚至直接接触,使得悬浮液流动受到很大阻碍,形成突变点,表观黏度急剧上升。

熔铸炸药悬浮液体系通常为非牛顿流体,其表观黏度随剪切速率的变化而变化,可用 Ostwald de Waele 能量幂律方程描述:

$$\eta_a = K_1 \gamma^{n-1} = K_1 (K_2 \omega)^{n-1} \quad (1)$$

式中: η_a 为表观黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; K_1 为黏度系数; K_2 为黏度仪转子系数; ω 为转子转速, r/min ; γ 为剪切速率, s^{-1} ; n 为剪切速率指数(非牛顿指数)。

当 $n < 1$ 时,流体为剪切变稀流体;当 $n > 1$ 时,流体为剪切增稠流体;当 $n = 1$ 时,流体为牛顿流体。

旋转黏度仪的转子转速与剪切速率正相关,转子转速高,剪切速率也高。由此,可以通过悬浮体表

观黏度与转子转速的关系,来间接反映剪切速率对表观黏度的影响。研究了不同剪切速率(转速为 0.3、0.6、1.5、3.0、6.0、12.0、30.0、60.0 r/min) 条件下 3 种 DNAN/NQ 悬浮液体系表观黏度的变化规律,见图 5 ~ 图 7。并对式(1)求对数,绘制出 $\ln \eta_a - \ln \gamma$ 曲线,见图 8。由图 8 可知,3 种悬浮液体系均呈现剪切变稀特性,剪切速率指数 n 均小于 1,属于典型的假塑性流体。当转子转速在 0 ~ 30.0 r/min 范围

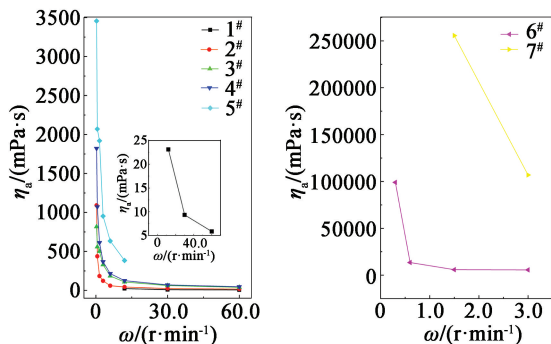


图 5 剪切速率对 DNAN/普通 NQ 体系黏度的影响

Fig. 5 Effect of shear rate on apparent viscosity of DNAN/raw NQ

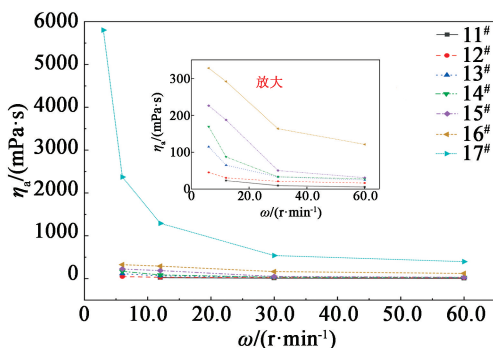


图 6 剪切速率对 DNAN/球形 NQ 体系黏度的影响

Fig. 6 Effect of shear rate on apparent viscosity of DNAN/spherical NQ

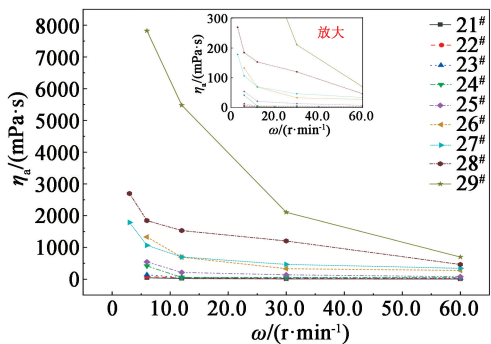


图 7 剪切速率对 DNAN/级配球形 NQ 体系黏度的影响

Fig. 7 Effect of shear rate on apparent viscosity of DNAN/particle graded spherical NQ

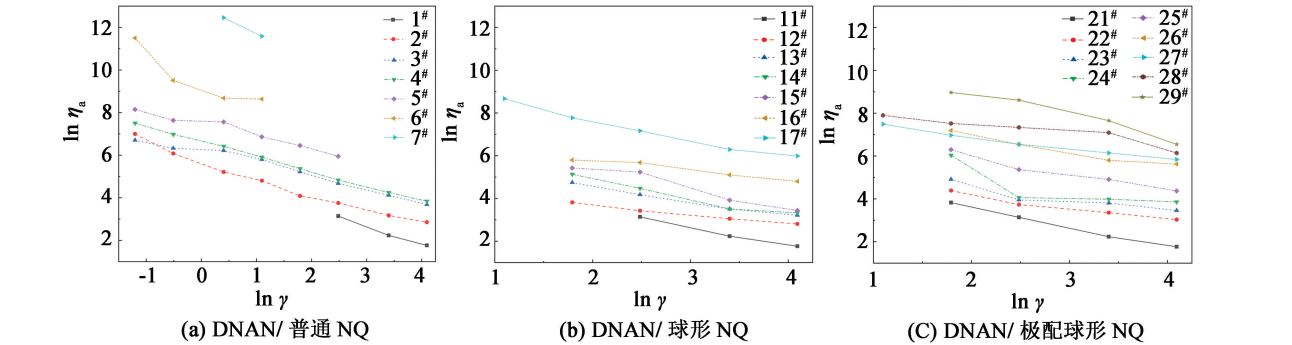


图 8 3 种悬浮液不同固体质量分数下 $\ln \eta_a$ - $\ln \gamma$ 曲线

Fig. 8 $\ln \eta_a$ - $\ln \gamma$ curves of three suspensions with different solid contents

时,表观黏度随着剪切速率的升高而急剧下降;当转子转速高于 30.0 r/min 时,表观黏度的下降速率越来越慢,最后趋于水平。

分析图 5 ~ 图 7 中表观黏度-转速变化曲线可知,随着固体质量分数升高,悬浮体系表观黏度受剪切速率的影响越发明显,假塑性程度越高;这通过图 8 中的直线斜率大小也可明显看出。这是由于 NQ 颗粒含量的升高,DNAN 连续相体积和颗粒间距的减小使颗粒间相互作用几率增大,易聚集形成某种附加结构,固体质量分数越高,这种颗粒间的作用越强,黏度越大,受剪切速率的影响越明显。

2.3 固相颗粒形状及级配对 DNAN/NQ 体系流变性能的影响

对比图 4 中 DNAN/普通 NQ 和 DNAN/球形 NQ 体系的黏度变化曲线发现,相同固体质量分数下 DNAN/球形 NQ 体系的表观黏度明显低于 DNAN/普通 NQ,且 DNAN/球形 NQ 体系的临界固体质量分数远高于 DNAN/普通 NQ。这说明固相颗粒形状对悬浮液体系的表观黏度有较大的影响,颗粒的形状越规则,在相同固体质量分数下的悬浮液体系表观黏度越低,流动性越好。这是因为:一方面,颗粒形状的不规则导致了颗粒之间的缝隙增多,同等含量下需要填充的连续相载体量增加,导致自由态的载体含量降低,表观黏度增大;另一方面,不规则颗粒的比表面积变大,表面能也大幅增加,增加了颗粒间及颗粒与连续相间的相互作用,提高了悬浮液的表观黏度。

将相同固体质量分数下 3 种悬浮液体系的 $\ln \eta_a$ - $\ln \gamma$ 曲线分类作图。图 9 为相同固体质量分数下 DNAN/普通 NQ 和 DNAN/球形 NQ 的 $\ln \eta_a$ - $\ln \gamma$ 曲线。

从图 9 可知,固体质量分数为 4.46% 和 21.05% 时,DNAN/球形 NQ 体系 $\ln \eta_a$ - $\ln \gamma$ 曲线的斜率均大

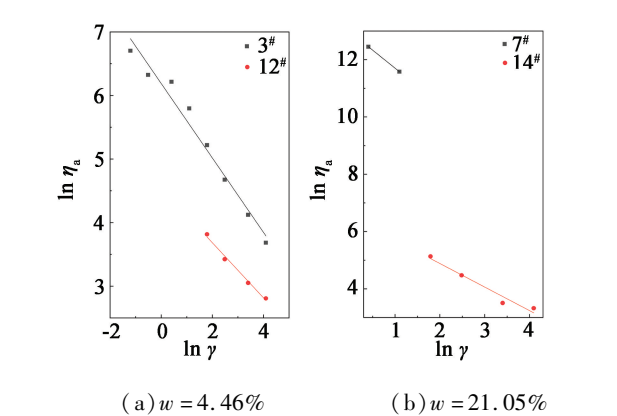


图 9 相同固体质量分数下含普通 NQ 和球形 NQ 体系的 $\ln \eta_a$ - $\ln \gamma$ 曲线对比

Fig. 9 $\ln \eta_a$ - $\ln \gamma$ curves of suspensions containing raw NQ or spherical NQ with the same solid content

于 DNAN/普通 NQ 体系的曲线斜率。换算可得,DNAN/球形 NQ 体系的剪切速率指数大于 DNAN/普通 NQ 体系,说明 DNAN/普通 NQ 体系悬浮液的假塑性较 DNAN/球形 NQ 体系增加,偏离牛顿流体的程度增大。故 NQ 固相颗粒形状对悬浮液的流变性能也有一定影响,颗粒越不规则,悬浮液体系越偏离牛顿流体。

对比图 4 中级配前、后 DNAN/球形 NQ 体系黏度变化曲线发现,相同固体质量分数下,DNAN/级配球形 NQ 体系表观黏度略低于 DNAN/球形 NQ,且 DNAN/级配球形 NQ 体系的临界固体质量分数高于 DNAN/球形 NQ。这说明颗粒级配可以有效地降低配方体系的表观黏度,以改善配方体系的流动性。这与颗粒级配后固相颗粒的堆积密度提高有直接的关系,从而降低了固相颗粒间连续相载体的需求量。

图 10 为相同固体质量分数条件下颗粒级配前、后两种悬浮体系的 $\ln \eta_a$ - $\ln \gamma$ 曲线。图 10 中,在固体质量分数为 10.18%、21.05%、31.82% 和 50.00% 条

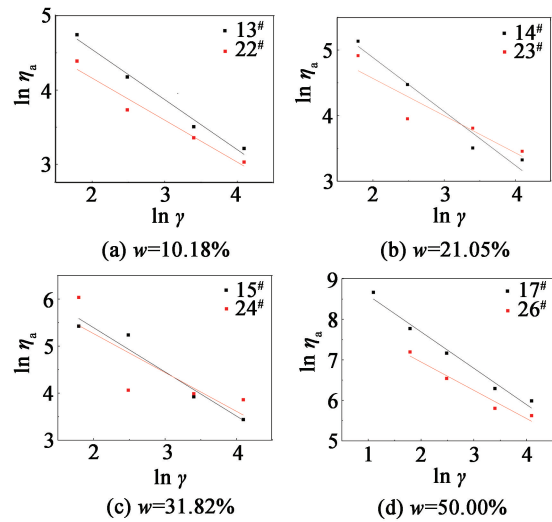


图 10 相同固体质量分数下颗粒级配前、后的 $\ln \eta_a - \ln \gamma$ 曲线

Fig. 10 $\ln \eta_a - \ln \gamma$ curves of suspensions containing spherical NQ before or after particle gradation with the same solid content

件下,NQ 级配后悬浮体系的曲线斜率均大于未级配悬浮液体系,说明级配后悬浮液的剪切速率指数增大,悬浮液体系假塑性程度越低,越接近牛顿流体。故固相的颗粒级配对悬浮液体系的流变性能也有一定影响。

2.4 体系温度对 DNAN/球形 NQ 体系流变性能的影响

温度是影响熔铸炸药浇铸性能的重要因素。温度太高时,凝固组织结晶粗大,凝固后药柱内应力大;温度较低时,药浆黏度过大,凝固过程中容易出现气孔及缩孔等瑕疵。研究温度对 DNAN/球形 NQ 体系流变性能的影响,有助于确定最佳的浇铸工艺温度,从而实现炸药的高质量制备。

在恒定剪切速率条件下,研究了不同固体质量分数的 DNAN/球形 NQ 体系在不同温度(96、100、105、110 ℃和 110 ℃)下表观黏度的变化规律。试验样品及数据见表 3。

不同固体质量分数时,体系的表观黏度与温度

的变化曲线见图 11。由图 11 可知:当体系温度升高时,表观黏度逐渐降低;对比不同固体质量分数时的曲线可知,随着固体质量分数的增加,温度对表观黏度的影响程度更加显著。从分子运动学的角度来说,温度是分子无规则热运动激烈程度的反映,温度升高,连续相分子的动能增加,分子间相互作用力减小,具有降低表观黏度的作用。

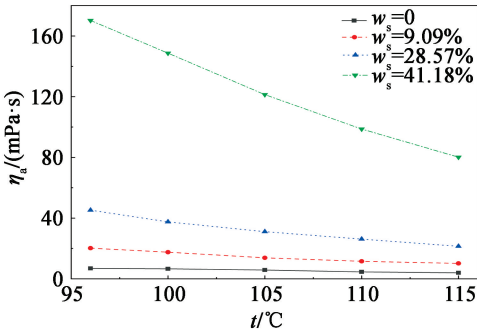


图 11 不同固体质量分数 DNAN/球形 NQ 体系表观黏度随温度变化规律

Fig. 11 Variation of apparent viscosity of DNAN/spherical NQ suspensions with different solid contents with temperature

表观黏度与温度的关系可以用 Arrhenius 方程描述:

$$\eta_a = A e^{\frac{E_a}{RT}} \tag{2}$$

式中:A 为指前因子,Pa · s; E_a 为流动活化能,J/mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol · K); T 为热力学温度,K。

将式(2)取对数得到:

$$\ln \eta_a = \ln A + \frac{E_a}{RT} \tag{3}$$

对表 3 中温度及黏度数据取对数后,进行 $\ln \eta_a - T^{-1}$ 的线性拟合,拟合结果如图 12 所示,拟合参数 A、 E_a 见表 4。

由表 4 可知,不同固体质量分数的球形 NQ 悬浮液体系的 Arrhenius 方程拟合的相关系数都大于 0.97,可见 Arrhenius 方程可以精确地描述 DNAN/球形 NQ 悬浮液在 96 ~ 115 ℃ 温度范围内黏度与温度的关系。随着 DNAN/球形 NQ 悬浮液固体质量

表 3 试验样品及结果

Tab.3 Test samples and results

样品质量/g		$w_s/\%$	$\eta_a/(\text{mPa} \cdot \text{s})$				
DNAN	球形 NQ		96 ℃	100 ℃	105 ℃	110 ℃	115 ℃
100	0	0	6.87	6.62	5.83	4.57	3.96
100	10	9.09	20.24	17.59	13.85	11.56	10.19
100	40	28.57	45.23	37.54	31.10	26.18	21.47
100	70	41.18	170.24	148.69	121.36	98.67	80.12

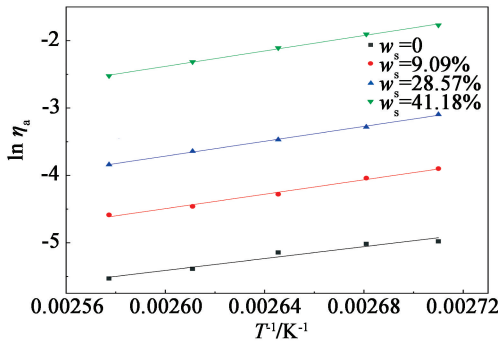


图 12 $\ln \eta_a-T^{-1}$ 的拟合曲线
Fig. 12 $\ln \eta_a-T^{-1}$ fitting curves

表 4 不同固体质量分数下 DNAN/球形 NQ 悬浮液体系的 Arrhenius 参数

Tab.4 Arrhenius parameters of DNAN/spherical NQ suspensions with different solid contents

$w_s/$ %	$A/$ $10^{-8}(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$E_a/$ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	相关系数
0	4.65	36.69	0.979
9.09	1.03	44.44	0.996
28.57	1.45	45.82	0.999
41.18	3.18	47.59	0.999

分数的升高,其流动活化能增加。这是由于高固体质量分数时,单位体积内固相颗粒含量的增加导致分子间相互作用加强,这样就导致分子克服周围分子发生迁移所需要的能量增加,流动活化能变大。流动活化能不仅反映悬浮液流动的难易程度,更重要的是反映悬浮液黏度随温度变化的敏感性。流动活化能越高,表观黏度对温度的变化越敏感。

3 结论

- 1)球形 NQ 较普通 NQ 晶体形状规则、缺陷较少,自然和振动堆积密度分别可达 0.781 g/cm³ 和 0.855 g/cm³,更适合作为熔铸炸药中的固相组分。
- 2)DNAN/NQ 体系固体质量分数增加,表观黏度呈先缓慢增加、至拐点后急剧增加的趋势;DNAN/级配球形 NQ 表观黏度曲线的拐点位置为固体质量分数 57.00% 时,其临界固体质量分数达 70.00%,较 DNAN/普通 NQ 体系大幅提高。
- 3)固体质量分数升高,DNAN/NQ 体系表观黏度受剪切速率的影响愈发明显,假塑性程度越高。
- 4)相同条件下,颗粒越不规则,悬浮液体系越偏离牛顿流体;颗粒级配可有效降低悬浮液体系的假塑性程度。
- 5)DNAN/球形 NQ 体系固体质量分数由 0 增加

至 41.18% 时,流动活化能由 36.69 kJ/mol 提高至 47.59 kJ/mol,悬浮液表观黏度相对温度变化的敏感性也提高。

参 考 文 献

[1] 王晶禹,边红莉,李小东,等. 喷雾结晶法制备高堆积密度球形硝基胍 [J]. 含能材料,2017,25(1):53-58.
WANG J Y, BIAN H L, LI X D, et al. Preparation of high bulk density spherical NQ by spray crystallization method [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(1): 53-58.

[2] 郑丹,郭效德,林海勇,等. 超细硝基胍的制备及其性能研究 [J]. 固体火箭技术,2015,38(6):847-852.
ZHENG D, GUO X D, LIN H Y, et al. Preparation and performance research of ultra-fine nitroguanidine [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(6): 847-852.

[3] LI J, WU S W, LU K T. Study on preparation of insensitive and spherical high bulk density nitroguanidine with controllable particle size [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2016, 41(2):312-320.

[4] KOCH E C. Insensitive high explosives: III. nitroguanidine-synthesis-structure-spectroscopy-sensitiveness [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2019, 44(3): 267-292.

[5] KOCH E C. Insensitive high explosives: IV. nitroguanidine-initiation & detonation [J]. Defence Technology, 2019, 15(4): 457-487.

[6] FURNISH M D, ROOT S, SAMUELS P. Equation-of-state and shock homogeneity of IMX-101 and IMX-104 [C]//15th International Detonation Symposium. San Francisco, CA, US, 2014.

[7] AUBERT S A, ROOS B D. Melt cast insensitive eutectic explosive: US 8663406 B1[P]. 2014-03-04.

[8] 李文瑛,张万君,宋景选,等. 均匀设计法优选球形硝基胍制备工艺 [J]. 火炸药学报,2004,27(4):52-54.
LI W Y, ZHANG W J, SONG J X, et al. Optimal technical conditions of preparing spherical nitroguanidine by uniform design [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(4): 52-54.

[9] 高思静,胡炳成,金兴辉. 溶剂/非溶剂法制备球形硝基胍[J]. 火炸药学报,2014,37(6):44-47.
GAO S J, HU B C, JIN X H. Solvent/non solvent method for the preparation of spherical NQ [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2014, 37(6): 44-47.

[10] 韩进朝,杨慧群,王永强. 球形硝基胍粒径对改性单

[12] CAO Y, SU H, GE L F, et al. Ignition sensitivity and flame propagation of zirconium powder clouds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018,365:413-420.

[13] 苏浩,仲海霞,曹勇,等. 锆金属粉尘云最小点火能和最低着火温度的试验研究[J]. 爆破器材, 2019, 48(2): 25-31, 36.

SU H, ZHONG H X CAO Y, et al. Experimental investigation of the minimum ignition energy and the minimum ignition temperature of zirconium dust cloud [J]. Explosive Materials, 2019, 48(2):25-31, 36.

[14] 任旭刚. 锆粉尘爆炸特性及其抑爆的实验研究[D]. 西安:西安科技大学,2016.

REN X G. Experimental study on explosion characteristics and explosion suppressant of zirconium dust [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2016.

[15] ELIAS E, HASAN D, NEKHAMKIN Y. Zirconium ignition in exposed fuel channel [J]. Nuclear Engineering and Design, 2015, 286:205-210.

[16] 周琪,孙金华,王秋红,等. 纯锆粉及包覆 Fe_3O_4 锆粉的燃烧特性[J]. 燃烧科学与技术, 2012, 18(6): 533-538.

ZHOU Q, SUN J H, WANG Q H, et al. Flame propagation characteristic of zirconium particle and zirconium particle coated with Fe_3O_4 [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2012, 18(6): 533-538.

[17] 王秋红,孙金华,周琪,等. 锆粉空气预混物多管喷射燃烧的火焰温度特征[J]. 燃烧科学与技术,2012,18(5):448-455.

WANG Q H, SUN J H, ZHOU Q, et al. Flame temperature characteristics of multi-tube injection combustion of zirconium-air cloud mixtures [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2012, 18(5): 448-455.

[18] WU H C, CHANG R C, HSIAO H C. Research of minimum ignition energy for nano titanium powder and nano iron powder [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2009, 22(1):21-24.

[19] 王秋红,孙金华,邓军. 管道中锆粉云火焰传播的温度与速度特性[J]. 北京科技大学学报,2014,36(10):1378-1383.

WANG Q H, SUN J H, DENG J. Flame temperature and propagation speed characteristics of zirconium dust cloud flame propagation in pipelines [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014, 36(10):1378-1383.

[20] 王秋红. 锆粉云瞬态火焰及连续喷射火焰特性的实验研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2012.

WANG Q H. Experimental study on characteristics of transient flame and continuous jet flame of zirconium dust cloud [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012.

[21] 中华人民共和国应急管理部. 粉尘层最低着火温度测定方法:GB/T 16430—2018 [S]. 北京:中国标准出版社, 2018.

Ministry of Emergency Management of the People's Republic of China. Determination of the minimum ignition temperature of dust layer: GB/T 16430—2018 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.

(上接第 7 页)

基发射药热安定性和力学性能的影响[J]. 火炸药学报,2019,42(2):180-184.

HAN J C, YANG H Q, WANG Y Q. Effect of spherical nitroguanidine particle size on thermal stability and mechanical properties of modified single-base gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2019, 42(2): 180-184.

[11] 蒙君昀,周霖,金大勇. DNAN/HMX 熔铸炸药的流变特性[J]. 含能材料,2018,26(8):677-685.

MENG J J, ZHOU L, JIN D Y. Rheological properties of DNAN/HMX melt cast explosives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(8): 677-685.

[12] 刘慧慧,郑申声,关立峰,等. HMX 级配对醇醛高聚物粘结炸药流变性能的影响 [J]. 含能材料,2016, 24(10):978-984.

LIU H H, ZHENG S S, GUAN L F, et al. Effects of HMX gradation on the rheological properties of the aldol based polymer bonded explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(10): 978-984.

[13] 卫彦菊,王晶禹,安崇伟,等. 粒度级配对 CL-20 基浇注传爆药流变性能的影响 [J]. 火工品,2014(4): 33-37.

WEI Y J, WANG J Y, AN C W, et al. Effects of particle size gradation on the rheological properties of CL-20 base casting booster [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2014(4): 33-37.

[14] 卫彦菊,王晶禹,安崇伟,等. GAP/CL-20 基混合炸药药浆的流变性 [J]. 含能材料,2015,23(11):1124-1129.

WEI Y J, WANG J Y, AN C W, et al. Rheological behavior of GAP/CL-20 based composite explosives slurry [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(11): 1124-1129.