

文章编号: 1006-9941(2017)10-0860-06

中子衍射法测量 TATB 基 PBX 单轴压缩的内应力研究

徐尧¹,王虹²,李建²,张伟斌¹,孙光爱²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所中子物理学重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要: 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)基高聚物粘结炸药(PBX)的内应力是造成其贮存开裂和低应力破坏的重要原因。为了验证用中子衍射分析 TATB 基 PBX 内部应力的可行性,在中子残余应力谱仪(RSND)上水平安装 2 kN 双螺杆拉伸台,用原位中子应力测量技术测量了不同负荷状态下的内部应力的变化。结果表明,TATB 晶体的(002)晶面(29°衍射角)和(412)晶面(75°衍射角)可作为中子应力观测晶面。中子衍射测量晶格间距的变化(点阵应变)与对其施加的应力呈近似线性增加的关系,随着应力的增加,点阵应变随之增加。在较为复杂的原位压缩加载/卸载过程中,晶格应变结果与复杂的应力变化过程基本保持一致。中子衍射信号强度随路径指数衰减,中子衍射深度 6 mm。

关键词: 三氨基三硝基苯(TATB); 高聚物粘结炸药(PBX); 内应力; 中子衍射

中图分类号: TJ55; O34

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.012

1 引言

以三氨基三硝基苯(TATB)为基的高聚物粘结炸药(PBX)在国内外武器行业得到了广泛应用,其结构安全性能、爆轰性能以及力学性能一直是含能材料领域研究的热点^[1-6]。TATB 基 PBX 造型粉在热压成型、冷热处理、机械加工、运输及库存过程中,其内部都可能产生内应力。内应力会以颗粒断裂、界面脱粘、粘接剂基体开裂、变形孪晶以及剪切带等形式使炸药的力学性能劣化,使结构的强度和刚度下降^[7-8],严重影响其制造、使用和库存。因此开展 TATB 基 PBX 内应力研究具有重要意义。

TATB 基 PBX 具有多晶、多界面、非均质、低强度特征,且应力来源、分布很复杂,无损测试手段受到一定的限制,目前国内外相关研究报道极少,主要包括超声法和射线(X/中子)衍射法。田勇^[9]、张伟斌^[10]、徐尧等^[11]在热处理、加载等情况下,采用超声法对 PBX 应力状态进行了测试。雍志华^[12]用 X 射线衍射法测量了 PBX 的残余应力,发现 TATB 在 $2\theta=72.5^\circ$ 附近

的衍射峰较强,测出 PBX 的残余应力均为拉应力,约几个兆帕,边缘位置应力大于中心部位,对样品进行热处理或放置一段时间后应力减小,不同成型压力下 PBX 的晶粒尺寸有差异。超声法检测的是宏观内应力,可以测量材料内部应力,但受微观结构影响较大,特别是对于 PBX 这类低强度材料,超声法测量精度有所不足。X 射线衍射法检测的是微观内应力,测量精度很高,但是 X 射线的强度衰减很大,穿透深度极浅,只能测定材料表面浅层的内应力。美国 Los Alamos 国家实验室 John D. Yeager 等^[13]运用中子衍射方法测量热循环中疏松 TATB 炸药粉末和 TATB 基 PBX 药柱的点阵参数,定量地表征了 TATB 炸药晶体在疏松状态和多晶压制材料体系状态下热作用中的力学行为。中子衍射相对于其它方法的主要优点在于其能够以毫米量级的空间分辨率穿透至结构部件内几厘米甚至几十厘米的深处去获取三维残余应变(应力)分布信息,测量结果代表了体应力信息并具有很好的统计性,中子应力分析技术已被证明是产品设计和开发、加工过程优化、失效评估的强有力工具^[14]。

为探索中子衍射方法分析 TATB 基 PBX 内应力的可行性,将 2kN 双螺杆拉伸台水平安置在中子应力衍射谱仪上,在线测试了 TATB 基 PBX 在单轴压缩过程中的内应力状态,为 PBX 内应力的测试提供研究基础。

收稿日期: 2017-02-17; 修回日期: 2017-04-24

基金项目: NSAF 联合基金(U1330202); 国家自然科学基金青年科学基金(11702262)

作者简介: 徐尧(1988-),女,助理研究员,硕士,主要从事含能材料无损表征技术。e-mail: xuyao@caep.cn

2 实验部分

2.1 主要仪器与样品

中子应力衍射谱仪,中国工程物理研究院核物理与化学研究所,谱仪分辨率 $\Delta d/d$ 为 0.2%,应变分辨率 50 $\mu\epsilon$,样品位置处中子束流强度: $4.7 \times 10^6 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (堆功率 20 MW),可调节中子波长范围: 0.12 ~ 0.28 nm,规范(采样)体积范围: 0.5 mm × 0.5 mm × 0.5 mm ~ 5 mm × 5 mm × 20 mm,样品台最大承重: 500 kg,具备 5 个自由度(X-Y 水平移动 ± 300 mm, Z 升降 500 mm,自转 $0^\circ \sim 360^\circ$, $\pm 30^\circ$ 倾斜),可用衍射角范围: $0^\circ \sim 140^\circ$ [15]。

2 kN 双螺杆拉伸台系统,英国 DEBEN 公司,横向悬空固定在中子衍射平台上,其集成加载单元的负载 2 kN,(10% ~ 100% 负载)精度为 1%,动态分辨率为 0.01%,静态分辨率为 0.005%;标准速度范围为 0.1 mm · min⁻¹ 到 2.0 mm · min⁻¹ 的 415:1 变速箱(可选低速变速箱);最大行程 20 mm(10 ~ 30 mm);其卡口为单轴压缩特别设计。

原位压缩实验(包括单轴压缩和循环压缩)如图 1,将 DEBEN 2 kN 双螺杆拉伸台水平安置在中子应力衍射谱仪上,中子衍射波长 1.587 Å,测量晶面(002),衍射角 28.5°,采样体积 4 mm × 4 mm × 6 mm,压缩加载速率 0.05 mm · min⁻¹,衍射矢量与压缩方向平行(即测量的晶格应变方向与压缩方向平行)。

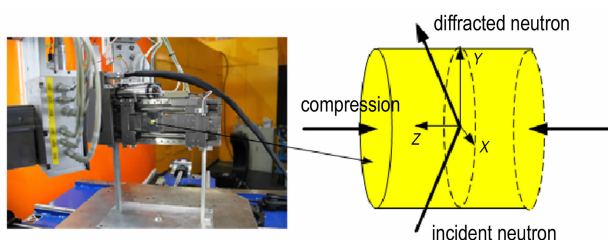


图 1 原位压缩实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of in-situ compression test

TATB 基 PBX,中国工程物理研究院化工材料研究所,TATB 单质炸药晶体和 F₂₃₁₄(氟树脂)粘结剂组成的炸药造型粉经等静压压制,然后机械加工为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆柱体样品(1# ~ 6#)和 20 mm × 20 mm × 20 mm 的长方体样品(7#)。

2.2 测试方法

根据 GB/T 26140-2010/ISO/TS 21432:2005

《无损检测 测量残余应力的中子衍射方法》对样品进行中子衍射内应力测量,通过中子衍射测量晶体学平面之间的晶格间距,从晶格间距的改变,导出弹性应变,然后根据应变计算应力。

2.3 衍射角选择

将 TATB 晶体结构图导入 Material Studio 软件计算得到 TATB 晶体理论中子衍射图(波长 1.587 Å 时 TATB 中子理论衍射图),如图 2 所示。将 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的 TATB 基 PBX 圆柱体置于样品台中心,设置入射狭缝宽度(ISW)8.77 mm,衍射狭缝宽度(DSW)11.648 mm,入射狭缝高度(ISH)21.6 mm,衍射狭缝高度(DSH)40.095 mm,该设置为最大采样体积的情况,为 8.7 mm × 20 mm × 11 mm,实测 TATB 基 PBX 在 29°、61° 及 75° 衍射角位置的中子衍射图,如图 3 所示。由图 2 和图 3 可见,TATB 基 PBX 和单质 TATB 晶体都在 29°、61° 和 75° 衍射角位置有明显的衍射峰,且衍射峰强度在 29° 处最强,75° 处次之,61° 最弱。所以对于 TATB 基 PBX 这种双相复合材料,可通过观测其中 TATB 晶体的衍射峰来检测应力变化。

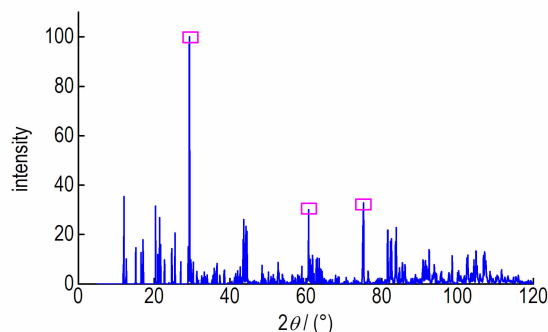


图 2 TATB 晶体理论中子衍射图

Fig.2 Theoretical neutron diffraction spectrum of TATB crystal

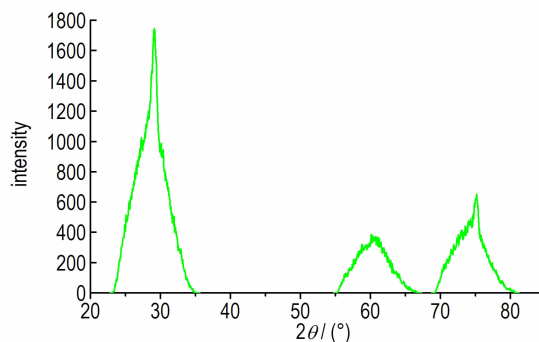


图 3 TATB 基 PBX 在 29°、61°、75° 衍射角位置的实测中子衍射信号

Fig.3 Neutron diffraction signals of TATB based PBX under diffraction angles 29°, 61° and 75°

基于不重叠单峰、峰强高、90°附近(采样体积接近立方体)的挑选原则^[15],选出(412)晶面(75°衍射角)作为中子应力观测晶面。根据 $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=\lambda$,其中 λ 为射线波长, d_{hkl} 为产生布拉格峰的(hkl)晶面间距, θ_{hkl} 为布拉格角,如果选择更长波长的中子束进行检测, θ_{hkl} 可以变化到更大的角度,所以(002)晶面(29°衍射角)也可作为中子应力观测晶面。

3 结果与讨论

3.1 压缩内应力

在单轴压缩实验中压强由0 MPa到断裂状态,步进为3 MPa进行加载。每次加高压强以后,在该压强状态下,对1#~3#样品特定截面进行内应力中子衍射测试。1#~3#样品单轴压缩过程中应力-应变曲线如图4所示。由图4可见,宏观力学曲线变化趋势基本一致,宏观力学性能一致性好,屈服强度均为14 MPa。

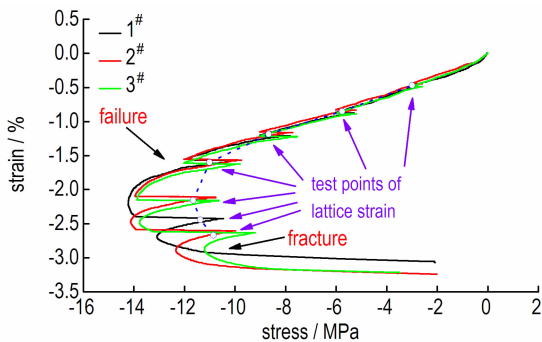


图4 单轴压缩过程中样品的应力-应变曲线

Fig.4 Stress-strain curves of samples in the process of uniaxial compression

设计了5个中子应力测量点,未加载状态(0 MPa)均定为无应力参考点。中子衍射应力测量了0,-3,-6,-9,12 MPa应力状态下的晶格应变,(002)晶面的晶

表1 不同加载应力下中子衍射检测的点阵应变

Table 1 The Lattice strain of neutrodiffracton test under different loading stress

parameters		lattice strain of neutron diffraction					
stress /MPa	strain /%	1#		2#		3#	
		lattice strina (10 ⁻⁶)	error (10 ⁻⁶)	lattice strina (10 ⁻⁶)	error (10 ⁻⁶)	lattice strina (10 ⁻⁶)	error (10 ⁻⁶)
0	0	0	±71.1	0	±68.3	0	±84.1
-3	-0.5	-173.6	±83.1	95.9	±63.2	-216.5	±81.4
-6	-0.9	-314.4	±79.4	-343.9	±75.8	-398.7	±87.3
-9	-1.2	-479.2	±78.2	-725.0	±58.4	-488.0	±61.2
-12	-1.6	-1062.5	±65.2	-968.7	±65.9	-876.0	±73.1

格应变与加载应力值近似为线性关系,见表1。

单轴压缩为一维加载实验,其中压缩方向-Z方向为主应变方向,在Z方向应力公式 $\sigma_{zz} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\varepsilon_{zz} + \nu(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})]$ 中,可近似 $\varepsilon_{xx} = 0$ 和 $\varepsilon_{yy} = 0$,则有 $\sigma_{zz} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \varepsilon_{zz}$,即有:

$\sigma_{zz} = E_{hkl} \varepsilon_{zz}$ 为(hkl)晶面衍射弹性常数。一般弹性常数既不是体弹性常数也不是单晶值,而是对应于特定(hkl)晶面的多晶集合值,展示了弹性区域内(hkl)晶面加载应力和中子衍射测量的弹性应变之间的线性关系。

计算弹性区域内(002)晶面加载应力和中子衍射测量的弹性应变之间的线性关系 $-E_{002}$ 。通过原位压缩实验,可以看出TATB基高聚物粘结炸药(002)晶面的晶格应变 ε_{002} 与加载应力 σ 具有较好的线性响应关系,通过3#样品弹性阶段的拟合,得到(002)晶面的衍射弹性模量 $E_{002} = 1/70.5 \times 1000 = 14.3$ GPa,利用这一关系,通过利用中子应力分析技术直接测量(002)晶面的晶格应变 ε_{002} ,进而间接计算其应力值 σ 。

$$\sigma = 0.001 \times 14.3 \times \varepsilon_{002}$$

1#、2#和3#样品的中子衍射测量应力计算结果如表2,目前,每个测量点的时间为15 min,晶格应变精度 $\pm 70 \mu\varepsilon$,对应的应力精度 ± 1 MPa。通过加长测量时间,比如60 min时,晶格应变测量精度可控制在 $\pm 20 \mu\varepsilon$,而应力精度则可控制在 ± 0.3 MPa以内。

3.2 循环压缩内应力

在较为复杂的原位压缩加载/卸载过程中,即将4#、5#、6#号样品应力分别加载到-3,-6,-9,-12 MPa再回到零应力状态,在每个应力状态下,进行中子衍射应力测试,应力-应变曲线如图5所示。该过程中的中子衍射应力检测的晶格应变结果如图6所示。可以看出:

表 2 中子衍射测量应力计算结果

Table 2 Calculation stress results of neutron diffraction test

parameters	calculation stress results of neutron diffraction test					
	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
	lattice strina (10 ⁻⁶)	error (10 ⁻⁶)	lattice strina (10 ⁻⁶)	error (10 ⁻⁶)	lattice strina (10 ⁻⁶)	error (10 ⁻⁶)
0	0	0	0	0	0	0
-3	-173.6	-2.48	95.9	1.37	-216.5	-3.10
-6	-314.4	-4.50	-343.9	-4.92	-398.7	-5.70
-9	-479.2	-6.85	-725.0	-10.37	-488.0	-6.98
-12	-1062.5	-15.19	-968.7	-13.85	-876.0	-12.53

(1) 当样品应力分别加载到-3, -6, -9, -12 MPa 时, 中子衍射应力检测的晶格应变随应力比例增大。

(2) 当样品应力加载到失效后, 应力值降低, 中子衍射应力检测的晶格应变随之降低。

(3) 每次回到零应力状态, 中子衍射应力检测的晶格应变也回到零附近。

结果表明, 中子衍射应力检测的晶格应变结果与复杂的应力变化过程基本保持一致, 部分检测结果偏差较大, 分析认为: TATB 基 PBX 是由众多 TATB 粉末晶体粘结聚集的复杂体系, 可能造成材料中各组分间内应力的不均衡配置。

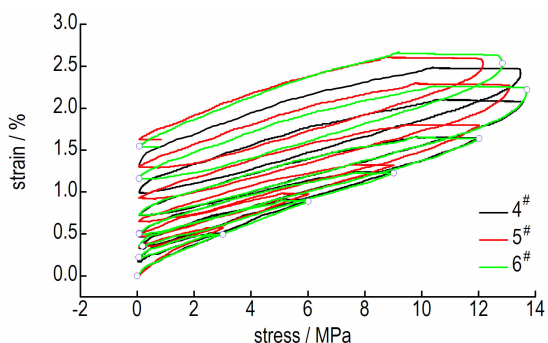


图 5 原位压缩加载/卸载实验过程中的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves in in-situ compression loading/unloading test process

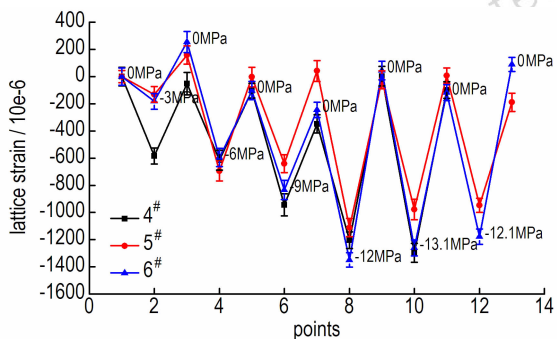


图 6 原位压缩加载/卸载实验过程中的中子衍射应力检测的晶格应变结果

Fig. 6 Lattice strain results of neutron diffraction stress test in in-situ compression loading/unloading test process

衍射深度实验采用 7[#] 样品, 选用 (412) 晶面, 波长 1.587 Å, 衍射角 75° 开展不同深度扫描, 如图 7。将中子衍射采样体积沿 20 mm 厚方向, 以步进为 1 mm, 由外向里进行检测, 观察中子衍射谱信号特征。300 s 计数条件下采样体积为 4 mm×4 mm×8 mm 时不同穿透深度的衍射强度如图 8, 行进至 6 mm 深度时, 中子衍射谱峰值湮没于本底之中, 已无法分辨。不同采样体积下衍射强度随衍射深度的变化情况如图 9 所示。由图 9 得到衍射深度-信号强度的对应关系为指数衰减。设置采样体积 ISW×DSW×ISH 分别为 2 mm×2 mm×4 mm 和 4 mm×4 mm×8 mm, DSH = 40 mm, 可以看出采样体积 4 mm×4 mm×8 mm 更佳。中子衍射法能够获取 TATB 基 PBX 几厘米深度的三维残余应变(应力)分布信息。

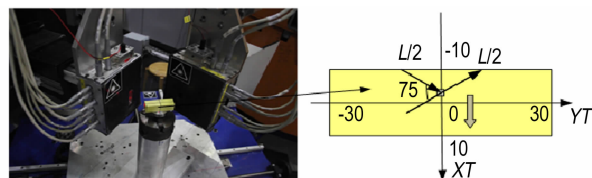


图 7 中子衍射深度实验

Fig. 7 Neutron diffraction depth test

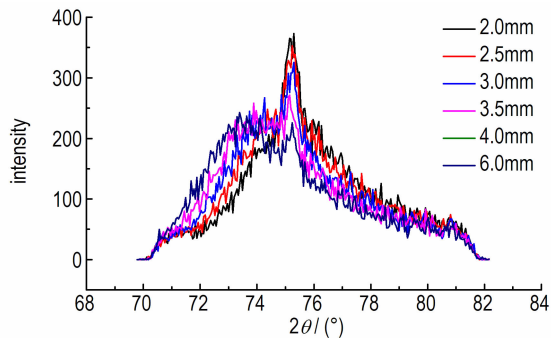


图 8 300 s 计数条件下采样体积为 4 mm×4 mm×8 mm 时不同穿透深度的衍射强度

Fig. 8 Diffraction intensities of different diffraction penetration depth at the sampling volume of 4 mm×4 mm×8 mm under the condition of 300 s counting

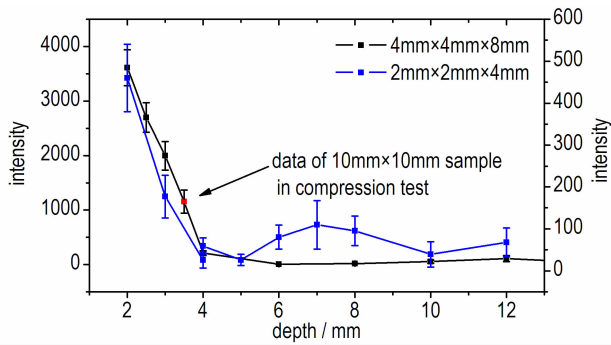


图9 不同采样体积下衍射强度随衍射深度的变化情况

Fig.9 The change situation of diffraction intensity with diffraction depth under different sampling volume

4 结论

(1) 当中子束波长为 1.587 \AA 时, TATB 基 PBX 同单质 TATB 晶体一样, 在 29° , 61° 和 75° 衍射角附近有衍射峰, 可选择 (002) 晶面 (29° 衍射角) 和 (412) 晶面 (75° 衍射角) 可作为中子应力观测晶面。

(2) 炸药晶格间距的变化 (点阵应变) 与对其施加的应力呈近似线性增加的关系, 随着应力的增加, 点阵应变随之增加。可以利用中子应力分析技术测量炸药的点阵应变, 利用胡克定律将点阵应变乘以衍射弹性常数即可计算出炸药应力值。

(3) 当中子衍射扫描达到 TATB 基 PBX 6 mm 深度时, 中子衍射谱峰值湮没于本底之中, 已无法分辨, 信号强度-衍射路径呈指数衰减的对应关系。中子衍射法能够获取 TATB 基 PBX 几厘米深度的三维残余应变 (应力) 分布信息。

参考文献:

- [1] LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, HUANG Zhong, et al. Enhancement of creep properties of TATB-based polymer-bonded explosive using styrene copolymer [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(2): 189-196.
- [2] CHEN Peng-wan, XIE Hui-min, HUANG Feng-lei, et al. Deformation and failure of polymer bonded explosives under diametric compression test [J]. *Polymer Testing*, 2006, 25(3): 333-341.
- [3] LI Jun-ling, FU Hua, TAN Don-wang, et al. Fracture behaviour investigation into a polymer-bonded explosive [J]. *Strain*, 2012, 48(6): 463-473.
- [4] Gustavsen R L, Gehr R J, Bucholtz S M, et al. Shock initiation of the tri-amino-tri-nitro-benzene based explosive PBX 9502

cooled to -55°C [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(7): 074909.

- [5] Souers C, Lewis P, Hoffman M, et al. Thermal expansion of LX-17, PBX 9502, and ultrafine TATB [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(4): 335-340.
- [6] Small IV W, Glascoe E A, Overturf G E. Measurement of moisture outgassing of the plastic-bonded TATB explosive LX-17 [J]. *Thermochim Acta*, 2012, 545(19): 90-95.
- [7] WANG Xian, MA Shao-peng, ZHAO Ying-tao, et al. Observation of damage evolution in polymer bonded explosives using acoustic emission and digital image correlation [J]. *Polymer Testing*, 2011, 30(8): 861-866.
- [8] 张伟斌, 李敬明, 杨雪海, 等. TATB 颗粒温压成形 PBX 的初始微观损伤 [J]. *含能材料*, 2015, 23(2): 202-204.
ZHANG Wei-bin, LI Jing-ming, YANG Xue-hai, et al. Initial mesoscopic damage of TATB based PBX pressed by warm compaction [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 202-204.
- [9] 田勇, 张伟斌, 李敬明, 等. 采用超声特性参量研究 PBX 炸药的热处理 [J]. *含能材料*, 2006, 14(1): 53-55.
TIAN Yong, ZHANG Wei-bin, LI Jing-ming, et al. Study on heat treatment of polymer bonded explosive by using ultrasonic characterization [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 53-55.
- [10] 张伟斌, 赵北君, 田勇, 等. 高聚物粘结炸药试件应力状态的超声法测试技术 [J]. *含能材料*, 2006, 14(2): 136-138.
ZHANG Wei-bin, ZHAO Bei-jun, TIAN Yong, et al. Ultrasonic testing stress of polymer bonded explosive specimens [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 136-138.
- [11] XU Yao, YANG Zhan-feng, ZHOU Hai-qiang, et al. Application of acoustoelasticity in studying compressive stress state in Polymer bonded explosive [C] // Proceedings of 2015 IEEE Far East NDT New Technology and Application Forum (FENDT), 2015: 95-99.
- [12] 雍志华, 朱世富, 赵北君, 等. X 射线法测量粘结炸药的残余应力 [J]. *四川大学学报*, 2007, 39(5): 101-105.
YONG Zhi-hua, ZHU Shi-fu, ZHAO Bei-jun, et al. Residual stress test of bonded explosives by X-ray diffraction method [J]. *Journal of Sichuan University*, 2007, 39(5): 101-105.
- [13] Yeager J D, Luscher D J, Vogel S C, et al. Neutron Diffraction Measurements and Micromechanical modelling of temperature-dependent variations in TATB lattice parameters [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(13): 514-525.
- [14] LI Jian, WANG Hong, SUN Guang-ai, et al. Neutron diffractometer RSND for internal stress analysis at CAEP [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2015, 783: 76-79.
- [15] GB/T 26140-2010/ISO/TS 21432:2005. 无损检测 测量残余应力的中子衍射方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

Internal Stress Measurement During Uniaxial Compression for TATB Based PBX by Neutron Diffraction

XU Yao¹, WANG Hong², LI Jian², ZHANG Wei-bin¹, SUN Guang-ai²

(1. Institute of chemical materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. Key Laboratory of Neutron Physics and Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Internal stress of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) based polymer bonded explosive (PBX) is an important cause of its cracking and low stress damage. For verifying the feasibility of analyzing the internal stress of TATB based PBX by neutron diffraction, 2 kN dual leadscrew was mounted horizontally on the Residual Stress Neutron Diffractometer (RSND), and the internal stress alterations were measured by the in-situ neutron stress measurement technique under different load status. Results show that the(002) crystal plane (diffraction angle 29°) and(412) crystal plane (diffraction angle 75°) of TATB crystal can be used as a neutron stress observation surface. The changes in lattice spacing measured by neutron diffraction (lattice strain) is approximately linearly increased with the applied stress on it, and the lattice strain increases with the increase of stress. In the process of more complex in-situ compressive loading/unloading, the lattice strain result is basically consistent with the complex stress change process. The neutron diffraction signal intensity decreases exponentially with the path and the neutron diffraction depth is 6 mm.

Key words: 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); polymer bonded explosives (PBX); internal stress; neutron diffraction

CLC number: TJ55; O34

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.012