

文章编号: 1006-9941(2009)06-0713-04

RDX 为基的 PBX 炸药压制过程损伤形成研究

梁华琼, 雍 炼, 唐常良, 陈学平, 黄交虎

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:黑索今(RDX)属于非补强性填料,与黏结剂的结合效果差,当其受到载荷作用时,黏结剂与RDX间的界面结合容易被破坏,黏附失效而导致黏结剂从固体颗粒表面脱离,容易出现产品缺陷,影响产品性能。为深入了解RDX为基的高聚物粘结炸药(PBX)压制过程的损伤形成规律,对以RDX为基的两种炸药配方进行压制实验,研究了压制条件及黏结剂选择等因素对炸药成型性能的影响规律。结果表明:控制降温速率、采取分段保压的方法可有效抑制炸药件内部损伤的形成;选择适当的黏结剂对提高RDX为基的PBX炸药压制件的成型性能具有重要作用,丙烯腈丙烯酸酯黏结剂与RDX之间的黏附性能要比F₂₃₁₁好,该炸药配方压制出的炸药柱各方面性能良好,而以F₂₃₁₁为黏结剂的炸药配方压制出的炸药柱不能满足使用要求,存在较大的质量缺陷。

关键词:材料力学;高聚物粘结炸药(PBX);黏结剂;压制;损伤

中图分类号:TJ55;O64

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.017

1 引 言

由RDX与黏结剂制成的高聚物粘结炸药(PBX)是一种高固体填料填充的高分子复合材料,因为优异的安全性能和力学性能被应用于各种尖端和常规武器中。RDX基PBX通常是90%以上的炸药颗粒和小于10%的高聚物黏结剂经机械混合后制成。但是RDX属于非补强性填料,与黏结剂的结合效果差,当其受到载荷作用时,黏结剂与RDX间的界面结合容易被破坏,黏附失效而导致黏结剂从固体颗粒表面脱离,即出现“脱湿”现象^[1],容易出现产品缺陷,影响产品性能^[2-3],因此研究黏结剂对炸药的压制损伤形成的影响有实际意义。

关于材料损伤断裂问题的理论和实验研究,国内外已进行得相对广泛和深入,并不断有新的研究成果出现。但就PBX这种特殊的材料而言,这方面的工作还开展的还不多。国外对PBX炸药的研究在文献[4]中已有了较全面的介绍,国内于近几年开始关注PBX材料的损伤研究。潘颖等^[5]研究了PBX材料蠕变损伤的一维模型及本构关系,指出黏结剂的热软化和炸药颗粒特征初始伤度是影响PBX材料蠕变特征的主要因素;陈鹏万^[6]等从细观力学的角度研究了PBX材料的力学行为和变形破坏机理,认为PBX材料最主要的破坏机理是界面脱粘和黏结剂的成穴失效;田勇

等^[7-9]研究了PBX材料的热冲击和温度循环损伤,在实验上观察到了PBX炸药产生损伤并逐渐积累扩展及至最后破坏的过程,同时证实了超声波特征参量方法无损检测PBX损伤的可行性;周栋等^[10]对PBX炸药粘弹性损伤本构关系进行研究,建立的细观损伤模型能较好地描述PBX炸药在冲击作用下的动态损伤力学行为;梁增友等^[11]对PBX炸药及其模拟材料的冲击损伤进行研究,观察到了PBX炸药损伤主要表现为颗粒之间的脱粘,并伴有颗粒的破碎。

为深入了解RDX为基的PBX炸药压制过程的损伤形成规律,对以RDX为基的两种炸药配方进行压制实验,研究了压制条件及黏结剂选择等因素对炸药成型性能的影响规律。

2 实 验

2.1 主要实验原料

黑索今(RDX),工业品,平均粒径200 μm,银光化工集团;氟橡胶(F₂₃₁₁)由三氟氯乙烯和偏二氟乙烯分别按物质的量比为1:1共聚而成;丙烯腈丙烯酸酯、丙烯腈-苯乙烯共聚物(As)及石墨(G)均为市购品。

2.2 炸药配方

配方一: RDX 97.5%, F₂₃₁₁ 1.5%, As 0.5%, G 0.5%。

配方二: RDX 97.5%, 丙烯腈丙烯酸酯 1.5%, As 0.5%, G 0.5%。

2.3 实验流程

实验流程如图1所示。

收稿日期:2009-03-03;修回日期:2009-04-23

作者简介:梁华琼(1977-),女,助理研究员,硕士,主要从事含能材料精密压装工艺及相关物性研究。e-mail:lhq_lhq008@sohu.com

2.4 实验方法

在200吨压机上对配方一和配方二两种材料采用四种压制方法,在室温12℃压制成 $\Phi 100\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 的炸药柱,压制条件见表1,压制曲线如图2所示。方法I和方法III、IV为分三段保压,方法II为两段保压。

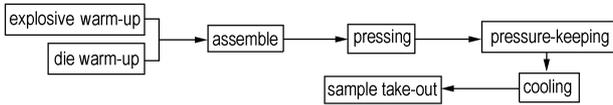


图1 炸药压制实验流程图

Fig. 1 Experimental diagram of RDX pressing

表1 四种压制方法对应的压制条件

Table 1 Four pressing process conditions for RDX shaping

method	pressing temperature/℃	pressing pressure/MPa	pressing curve	note
I	12	120	Fig. 2 (a)	no heat preservation
II	90	120	Fig. 2 (b)	no heat preservation
III	90	120	Fig. 2 (c)	heat preservation in pressing
IV	50	120	Fig. 2 (c)	no heat preservation

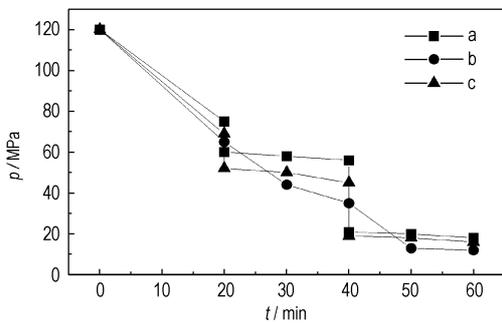


图2 压制保压曲线

Fig. 2 Curves of $p-t$ of RDX pressing

2.5 性能测试

密度测试:采用排水法进行密度测试。

内部性能检测:采用超声检测中的脉冲反射法。其基本原理为:当炸药试件的材质和厚度不变时,底面回波高度应基本不变;如果试件中有缺陷,则底面回波高度会下降甚至消失。

2.6 实验结果

四种实验方法压制药柱的实验结果见表2。

3 结果与分析

3.1 降温速率对炸药压制损伤形成的影响

从表2可以看出,环境温度对炸药压制损伤有非常明显的影响。配方一中2、3和4号药柱采用方法II压制时,药柱密度波动达 $0.01\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,药柱表面出现了肉眼可见的纵横交错的裂纹其加工出的不合格品如图3所示。主要原因可能是当时环境温度太低,只有12℃,而模具和炸药造型粉温度为90℃,温差太大,模具及炸药造型粉温度降得太快,致使药柱压制过程中内部产生较大的内应力,退模后,由于内应力没有释放完全,在药柱内部及表面产生纵横交错的裂纹。5、6和7号药柱在压制保压和冷却的过程中,模套外加棉口袋保温,减小炸药的降温速率,从表2可以看出,5、6和7号药柱与2、3和4号药柱相比,性能有了较大的改善,表面无肉眼可见裂纹,但是其内部经超声检测存在纵横交错的裂纹,说明5、6和7号炸药柱内应力还没有释放完全,但与2、3和4号药柱相比有所减小。1号药柱采用室温冷压,完全忽略温差对炸药药柱内应力的影响,从表2可以看出,压制的药柱表面无裂纹,经超声波检测内部无裂纹,但加工过程中出现

表2 药柱密度及质量对照

Table 2 Properties comparison of pressed RDX samples

formula	sample number	pressing method	density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	experimental results	
formula 1	1	I	1.6770	samples appearance is good and ultrasonic detect shows no crack in the samples, but it drops blocks, fractures in the machining and couldn't be machined to certified products (Fig. 3)	
	2	II	1.7837		
	3		1.7849		
	4		1.7849		
formula 2	5	III	1.7876	samples appearance is good, but ultrasonic detect shows cracks in the samples	
	6		1.7920		
	7		1.7910		
	8	I	1.6623		
	9	IV	1.7653		ultrasonic detect shows no crack in the samples and the samples can be easily machined to certified products (Fig. 4)
	10		1.7660		
	11		1.7659		

Note: formula 1 is explosive with F_{2311} , formula 2 is explosive with acrylonitrile-acrylate.

纵横交错裂纹,即产品无法加工成型,力学性能差,但1号药柱较2~7号药柱内部质量有了明显的改善,只是配方一原材料中的黏结剂 F_{2311} 与 RDX 之间的界面黏结强度较低,黏结没有达到最佳状态,二者不符合黏结的表面张力匹配规律,黏附性能差,外界的刺激(如温度、机械加工等)很容易导致炸药质量损伤。

配方二中,环境温度与炸药的温差为 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,温差比较小,降温速率较小,压制出的9、10、11号炸药柱密度波动只有 $0.001\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,性能比较稳定。其加工的成品如图4所示。

3.2 分段保压对炸药压制损伤形成的影响

从表2可以看出,采用三段分段保压(图2曲线a和c)压制的1、5、6和7号药柱质量明显优于采用两段分段保压(图2曲线b)压制的2、3和4号药柱质量。主要是因为三段分段保压更有利于炸药柱内应力的释放,压制过程中,炸药柱的内应力释放越完全,炸药柱在存放、运输及加工过程中就越不容易产生损伤及质量缺陷。

3.3 黏结剂对炸药压制损伤形成的影响

表2可以看出,配方一采用表1中的三种实验方法压制的炸药柱性能较差,均不能加工成型,其界面断裂扫描电镜图如图5所示,炸药柱产生裂纹的主要原因是界面晶体脱粘,说明配方一原材料中的黏结剂 F_{2311} 与 RDX 之间的界面黏结强度低,黏结没有达到最佳状态,二者不符合黏结的表面张力匹配规律,黏附性能差。对于配方二原材料,从表2可以看出,采用方法I和方法IV压制的药柱产品质量合格,超声波探伤无裂纹,密度一致性较好,加工性能良好,可加工成型,且压制和冷却过程中无保温措施,说明黏结剂丙烯腈丙烯酸酯和 RDX 的黏附性能比黏结剂 F_{2311} 与 RDX 之间的黏附性能好,丙烯腈丙烯酸酯和 RDX 的黏结可以达到最佳状态,其压制成型件的力学性能较好。



图3 配方一加工出的不合格品

Fig.3 Photograph of off-test products from the formula 1

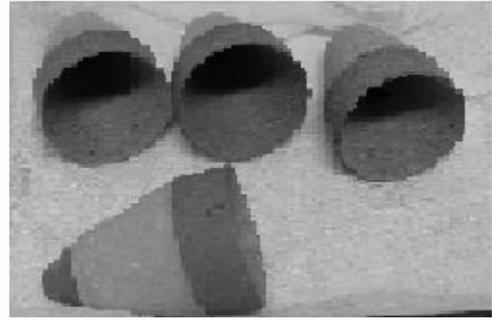


图4 配方二加工成品图

Fig.4 Photograph of products from the formula 2

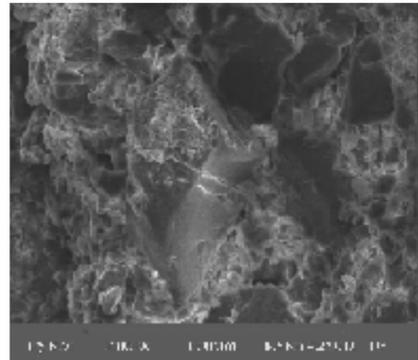


图5 炸药柱界面断裂形貌

Fig.5 SEM photograph of fracture sample with F_{2311}

3.4 压制损伤形成规律研究

造型粉是被聚合物包覆的若干个炸药颗粒聚成的团粒,炸药颗粒的尺度在百微米上下,在PBX(颗粒相的质量比为90%左右)中,炸药为颗粒相,高聚物为粘结相。

按照复合材料力学的观点,加压保温时,聚合物包覆层受热软化,因高压作用在颗粒间隙中流动。这时聚合物不能承受剪切力。在卸压降温过程中,一方面两相材料受冷收缩,另一方面两相材料又卸压膨胀。这时聚合物逐渐承受剪切力。因两项材料的模量和线胀系数不同,在压力与温度改变时变形不协调,使刚刚热压成型的复合材料就已经产生了内应力,或者说有残余应力产生。压力去除后,内应力的释放可能使局部界面脱粘或局部基体剪裂,形成微裂纹,甚至出现分层、疏松等缺陷。

配方一中,由于黏结剂 F_{2311} 的软化点比较高($90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右),与环境温度相差比较大,在泄压降温阶段,由于温度降得太快,导致黏结剂 F_{2311} 和炸药颗粒 RDX 两相材料在泄压膨胀和降温收缩时变形不协调,使刚刚成型的炸药柱产生了内应力,压力去除后,内应

力被缓慢地释放出来,致使炸药颗粒和黏结剂晶体界面弹性模量退化,局部基体剪裂,形成微裂纹、分层、疏松等缺陷。配方二中,黏结剂丙烯腈丙烯酸酯的软化点为 50 ℃左右,与环境温度相差比较小,在压力与温度改变时相对比较协调,退模降温后,药柱内产生的内应力不能使炸药基体剪裂,形成微裂纹。

4 结 论

(1) 对以 RDX 为基两种 PBX 配方材料进行压制实验,发现丙烯腈丙烯酸酯与 RDX 的黏附性能比 F_{2311} 与 RDX 之间的黏附性能好,丙烯腈丙烯酸酯与 RDX 的黏结可以达到最佳状态。

(2) 降温速率及分段保压对炸药压制损伤影响较大。降温速率过快和/或分段保压曲线选择不合理,在压制的炸药柱内部易产生较大的内应力,使炸药基体剪裂,形成微裂纹等质量缺陷。

(3) 为减少药柱压制过程中缺陷的发生率,提高产品质量,以 RDX 为基的 PBX 炸药,应尽量避免采用 F_{2311} 作黏结剂。

参考文献:

- [1] Allen H C. Composite solid propellant with additive to improve the mechanical properties thereof: USP 3745074 [P], 1973.
- [2] Consaga J P. Bonding agent for composite propellants: USP 4944815 [P], 1990.
- [3] Kincaid J F. Bonding agent for HMX: USP 4350542 [P], 1982.
- [4] 陈鹏万,丁雁生. 含能材料装药的损伤及力学性能研究进展[J]. 力学进展, 2002, 32(2): 212 - 222.
CHEN Peng-wan, DING Yan-sheng. Progress in the study of damage and mechanical properties of energetic materials [J]. *Advances in Mechanics*, 2002, 32(2): 212 - 222.
- [5] 潘颖,蔡瑞娇,丁雁生,等. 塑料粘结炸药的蠕变损伤一维模型[J]. 兵工学报, 2000(2): 123 - 127.

PAN Ying, CAI Rui-jiao, DING Yan-sheng, et al. One-dimensional creep-damage model of plastic bonded explosive [J]. *Acta Armamentarii*, 2000 (2): 123 - 127.

- [6] 陈鹏万,丁雁生. 高聚物粘结炸药的力学行为及变形破坏机理[J]. 含能材料, 2000, 8(4): 161 - 164.
CHEN Peng-wan, DING Yan-sheng. Mechanical behaviour and deformation and failure mechanisms of polymer bonded explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8 (4): 161 - 164.
- [7] 田勇,张伟斌,郝莹,等. 炸药热冲击损伤破坏及超声波特性参量检测[J]. 火炸药学报, 2000, 23(4): 13 - 15.
TIAN Yong, ZHANG Wei-bin, HAO Ying, et al. Thermal shock damage of explosive and its ultrasonic characterization [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, 23(4): 13 - 15.
- [8] 田勇,罗顺火,张伟斌,等. JOB-9003 炸药激热冲击损伤破坏及超声特征[J]. 火炸药学报, 2002, 25(3): 17 - 19.
TIAN Yong, LUO Shun-huo, ZHANG Wei-bin, et al. Water-bathed thermal shock damage of PBX JOB-9003 and its ultrasonic characteristics [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 25(3): 17 - 19.
- [9] 田勇,张伟斌,温茂萍,等. JOB-9003 高聚物粘结炸药热冲击损伤破坏相关性研究[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 174 - 177.
TIAN Yong, ZHANG Wei-bin, WEN Mao-ping, et al. Research on correlation of thermal shock damage of PBX JOB-9003 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 174 - 177.
- [10] 周栋,黄风雷,姚惠生. PBX 炸药粘弹性损伤本构关系研究[J]. 北京理工大学学报, 2007, 27(11): 945 - 947.
ZHOU Dong, HUNAG Feng-lei, YAO Hui-sheng. Study on the viscoelastic constitutive model of PBX [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2007, 27(11): 945 - 947.
- [11] 梁增友,黄风雷,段卓平,等. PBX 炸药及其模拟材料冲击损伤的试验研究[J]. 弹箭与制导学报, 2008, 28(1): 131 - 134.
LIANG Zeng-you, HUNAG Feng-lei, DUAN Zhuo-ping, et al. Experiment study on impact damage of PBX explosive and simulation material [J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2008, 28 (1): 131 - 134.

Pressing Damage of RDX-based Polymer Bonded Explosive

LIANG Hua-qiong, YONG Lian, TANG Chang-liang, CHEN Xue-ping, HUANG Jiao-hu
(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The interfaces between RDX and binder are easily debonded because of improper bonding choice and pressing process conditions. The RDX-based polymer bonded explosives (PBXs) with F_{2311} and acrylonitrile-acrylate respectively were pressed by steel to study the pressing damage mechanisms. Results show that proper pressing conditions decrease the pressing damage in the shaping samples. The proper bonding improves the properties of the shaping samples. When acrylonitrile-acrylate is used in shaping RDX-based explosives, the properties of the samples are better than that of samples with F_{2311} .

Key words: materials mechanics; polymer bonded explosive (PBX); binder; pressing; damage