

文章编号: 1006-9941(2015)11-1051-04

一种弹药 PBX 装药的贮存老化机理及安全性

尹俊婷, 罗颖格, 陈智群, 刘 扬

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 运用 CT 扫描了贮存 4、8、12、16 年高聚物粘结炸药 (PBX) 弹药装药结构, 采用重量分析法, 液体静力称量法和红外光谱分析了不同贮存年限装药的组成、密度及析出物, 利用扫描电镜观察贮存 4、12、16 年弹药装药微观结构, 测试弹药装药撞击感度。结果表明, 装药逐渐出现裂纹、孔洞、空腔等老化现象, 由固态变为粘稠态, 并有硅橡胶析出; 装药密度及组分中 HMX 含量由贮存 4 年时的 $1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、85% 逐渐提高到 16 年时的 $1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、95%; 装药断面由平整光滑逐渐变为凹凸不平。裂纹可能是因炸药颗粒与粘结剂发生脱离, 内部微裂纹扩展引起, 孔洞、空腔等老化现象可能是粘结剂大分子网状结构降解成环状小分子引起。老化使装药撞击感度由贮存 4 年时的 8% 逐渐提高到 16 年时的 44%。

关键词: 高聚物粘结炸药 (PBX); 贮存老化; 降解; 老化机理; 撞击感度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.003

1 引言

高聚物粘结炸药 (polymer bonded explosive, PBX) 是以颗粒状高能单质炸药为主体, 以高聚物作粘结剂制备而成, 具有能量密度高、安全性能好、机械强度大和易于加工成型等优点, 广泛应用于武器弹药。作为弹药毁伤目标的关键材料, 炸药装药贮存性能对于保证弹药高效毁伤及安全贮存至关重要^[1-2]。目前对弹药装药长贮性能的相关研究多集中在加速寿命试验, 辅以常规的力学性能测试、热安定性试验、相容性试验和成份分析技术等^[3-7]。由于开展装备后弹药装药贮存性能研究存在较大危险, 加之弹药装备的秘密性, 可借鉴的公开资料和文献较少。

基于此, 本工作针对某弹药长贮后 PBX 装药出现的裂纹、粘稠状、乳状析出物及装药空腔等老化现象进行研究, 分析装药表面状态、密度、组分及析出物成份, 通过扫描电镜 (SEM) 观察装药交联结构形貌微观变化情况, 进行弹药装药撞击感度测试, 探讨装药长贮老化机理, 分析长贮老化对弹药装药性能的影响, 以保证弹药的高效毁伤及安全贮存, 并为弹药寿命评估提供支撑。

收稿日期: 2015-02-09; 修回日期: 2015-04-28

基金项目: 国家重大基础科研专项 (004040204)

作者简介: 尹俊婷 (1964-), 女, 副研究员, 从事弹药设计及寿命评估研究。e-mail: yjt1211@sohu.com

通信联系人: 罗颖格 (1982-), 女, 工程师, 从事杀爆战斗部设计。e-mail: 1371965619@qq.com

2 实验部分

2.1 试样

温度低于 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度小于 80% 条件下分别贮存 4 年、8 年、12 年、16 年的弹药; 贮存 4 年、8 年、16 年弹药 PBX 装药及析出物。PBX 装药基本组成为 HMX85%、硅橡胶 15%, 装药重量 15 kg。

2.2 仪器及试验条件

采用 BT-400 型工业 CT 机 (俄罗斯莫斯科探伤有限公司) 扫描弹药装药结构; 采用日本日立 S-2150 型扫描电子显微镜观测装药微观形貌; 在装药上部用吸管抽取乳状析出物, KBr 压片制样后用 IR 光谱法分析其成分; 组分分析采用重量分析法, 在装药中间部位取样, 用丙酮提取 HMX; 密度分析在装药上、中、下三个部位分别取样, 按 GJB772A-2005 方法 401.2 测试, 撞击感度在装药上、中、下三个部位分别取样, 并按 GJB772A-2005 方法 601.1 进行制样, 落锤重量 10 kg, 落高 25 cm, 测试结果取平均值。

3 结果与讨论

3.1 CT 扫描结果

对贮存 4、8、12、16 年的弹药各 2 发用数字放射显影 (DR) 技术进行轴向检测, 根据 DR 显示的装药情况进行径向至少三个部位的 CT 扫描。各贮存年限弹药典型装药界面 CT 扫描照片如图 1 所示。由图 1 可

知,长贮后装药出现裂纹、气泡、空腔等缺陷,其中贮存4年及8年弹药装药均出现裂纹,贮存8年弹药装药除裂纹外,还有气泡和小孔洞;贮存12年弹药装药裂纹消失,出现小孔洞和空腔;贮存16年弹药装药小孔洞消失,出现较大装药空腔。

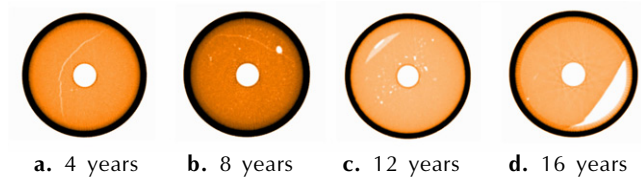


图1 不同贮存年限后典型装药界面 CT 扫描照片

Fig.1 CT pictures of the typical explosive charge interface after storage for different years

3.2 装药表面状态、组分、密度及析出物分析

长贮弹药拆分存在较大危险性,故在能说明问题的前提下越少越好。由 CT 检测结果可以看出,8年样品老化特征包含在12年样品老化特征里,故仅对贮存4、12、16年弹药进行进一步拆分、取样、测试。

贮存4、12、16年装药表面状态见图2,由图2可知,长贮后老化可引起装药状态变化。贮存4年弹药装药呈固态,上下一致性较好,未发现肉眼可见的裂纹;贮存12年弹药装药呈粘稠状;贮存16年弹药装

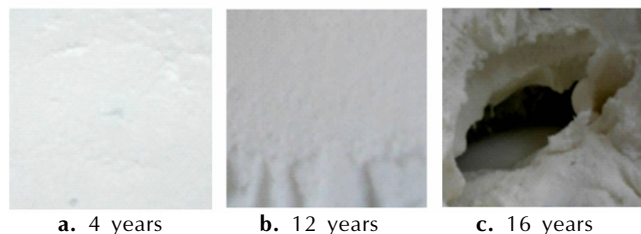


图2 各贮存年限装药表面照片

Fig.2 Surface pictures of the explosive charge storage for different years

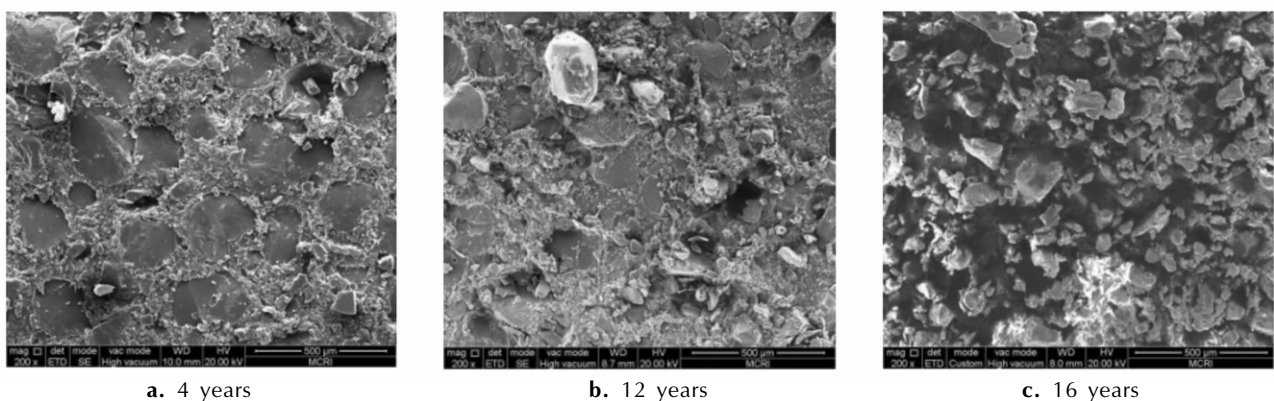


图3 各贮存年限弹药装药扫描电镜图($\times 200$)

Fig.3 SEM pictures of the explosive charge storage for different years($\times 200$)

药呈粘稠状,有装药空腔及乳白色液体析出物。

装药组分、密度及析出物分析见表1。由表1可知,贮存4年弹药装药组分与原始状态基本一致,随着贮存年限的增加,弹药装药组分中 HMX 含量显著提高;装药密度也随着贮存年限增加而增大;装药中有硅橡胶析出。

表1 装药及析出物分析结果

Table 1 Mass fraction of each component, density and precipitate analysis of explosive charge storage for different years

item	explosive charge		
	4 years	12 years	16 years
$m(\text{HMX}) : m(\text{silicon rubber})$	85 : 15	89 : 11	95 : 5
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.56	1.60	1.66
precipitate	-	-	silicon rubber

3.3 装药交联结构形貌微观分析

采用扫描电镜对贮存4、12、16年的弹药装药交联结构形貌进行微观分析,结果见图3。由图3可知,贮存4年弹药装药颗粒断面较光滑,解理面清晰,颗粒基本保持完整,表面没有微裂纹,颗粒与粘结剂之间基本结合紧密,个别炸药颗粒与粘结剂发生脱离,产生空隙;贮存12年弹药装药断面出现凹坑,炸药颗粒周围的边缘地带分界面模糊,个别被粘结剂包覆的炸药颗粒浮现在断面上,部分颗粒与粘结剂发生脱离产生空隙;贮存16年弹药装药整个断面凹凸不平,已不能形成完整界面。

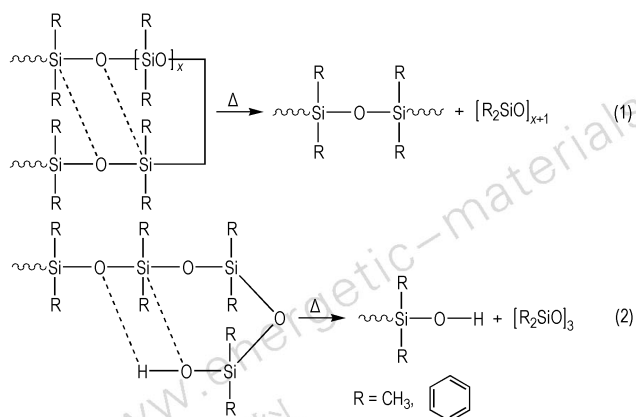
3.4 装药变化机理分析

该弹药装药以硅橡胶为高聚物粘结剂,与 HMX 炸药颗粒混合并均匀包覆 HMX 炸药颗粒。在自然环境下,硅橡胶中的交联剂遇大气中的湿气后发生水解反应并生成硅醇,硅醇中的活性硅羟基 Si—OH 与基

胶聚二甲基硅氧烷中的端羟基 Si—OH 发生缩合反应,形成硅氧化学键(Si—O—Si),使线性高聚物分子彼此交联、搭桥,最终形成三维网状结构^[8],HMX 颗粒填充于网状大分子的空隙中,形成具有一定强度的 PBX 装药。

高聚物粘结炸药成型过程中,由于高能炸药固相颗粒含量很高(通常达到 80% 以上),颗粒之间不可避免地发生接触,接触点处由于接触效应会引起应力集中,在试样内部积累一定的能量,当积累的能量大于炸药-粘结剂的界面断裂表面能时^[9],将使炸药颗粒与粘结剂发生脱离,引起内部微裂纹扩展;另外,弹药装药长贮过程中受重力、温度循环、光和热辐射载荷、冲击、振动载荷等多种应力(应变)作用,炸药颗粒可产生塑性变形,也会在炸药颗粒中产生微裂纹,这些微裂纹随应力增加逐渐生长并贯通^[10-11]。

在无氧的密闭环境下,硅橡胶会发生主链断裂反应,生成挥发性环状聚硅氧烷,导致硅橡胶软化。一般认为当体系中残存有催化剂、水分、副产品及其它杂质、硅橡胶末端有未反应完的硅羟基时,易发生主链降解,生成环状小分子,同时这些小分子还会进一步加速降解反应,从而导致老化后的样品发粘变软,硬度下降^[12]。长贮过程中,弹药处于密闭环境中,当装药中残存有上述杂质或硅橡胶末端有未反应完的硅羟基时,受到温度和低机械应力的复杂加载环境的长期叠加作用,可使装药局部条件满足硅橡胶降解反应条件,已经形成的网状大分子结构会在某个薄弱环节发生主链断裂反应,主链降解断裂有如下两种反应式:



当主链降解成环状小分子时,硅橡胶的结构从网状大分子变为环状小分子,部分进一步降解为小分子。随着贮存时间增长,老化加剧,网状结构被破坏,逐渐变为环状小分子包覆炸药颗粒的结构,并有部分小分子硅橡胶存在,包裹 HMX 的硅橡胶减少,单位装药体积内 HMX 含量增高,测试得到硅橡胶的密度为

$1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, HMX 的密度为 $1.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 正常交联的 PBX 形成的均匀网状结构密度为 $1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 故 HMX 含量增高使装药密度增大;重新组成的环状小分子包覆结构及小分子的析出使装药微结构发生变化,消除了装药中的裂纹,并使装药强度下降,宏观表现为裂纹消失,装药呈现粘稠态;进一步降解的小分子从密度较大的混合物中分离析出,慢慢聚集,表现为多处出现小气泡;由于密度差异,降解的小分子析出到一定程度时,汇聚形成乳状析出物并慢慢浮于装药的上方,在一定容积的壳体内形成装药空腔。

3.5 弹药装药安全性分析

贮存 4 年、12 年、16 年的弹药装药撞击感度分析见表 2。由表 2 可知,随着贮存年限增加,装药的撞击感度呈现增加的趋势。这可能是因为 PBX 中粘结剂对炸药的感度有着直接影响,硅橡胶粘结剂的粘附性好、润湿能力强,固化后均匀包覆在 HMX 炸药表面,形成三维网状嵌段共聚物结构,当受到外界刺激时,网状结构发生整体塑性变形,先于 HMX 吸收能量,从而减轻了 HMX 炸药所受到的刺激作用,达到降感效果。当装药老化,主链降解成环状小分子时,空腔、粘稠状装药作为非均质炸药装药,与均质炸药装药在冲击作用下的起爆机理有很大不同:均质炸药起爆后可生成稳定的爆轰,而非均质炸药冲击起爆是从受冲击炸药中的某些局部高温区,即所谓的“热点”处开始。较大空穴处在冲击作用下发生高速塌陷,高速粘塑性形变引起的粘性流动、局部绝热剪切和断裂破坏以及冲击加载时发生的相变等都可能造成起爆。宏观上,装药粘稠状使装药的机械力学性能变差,装药空腔使装药有窜动,并产生相对摩擦,使得弹药安全性降低,撞击感度增大。

表 2 老化对 HMX 基 PBX 撞击感度的影响

Table 2 Influence of aging on impact sensitivity of HMX-based PBX

aging	4 years	12 years	16 years
impact sensitivity / %	8	24	44

4 结论

(1) PBX 弹药装药长贮后,逐渐出现裂纹(4 年)、孔洞(8 年)、空腔(12 年)等老化现象,贮存 16 年后装药呈粘稠状并有高聚物硅橡胶析出。这可能是因为炸药装药成型过程及弹药装药长贮过程中受多种应力

(应变)作用产生能量积累,当积累的能量大于炸药-粘结剂的界面断裂表面能时,炸药颗粒与粘结剂发生脱离,引起内部微裂纹生长、扩展、贯通,形成裂纹;在密闭环境中受到温度和低机械应力复杂加载环境的长期叠加作用并达到硅橡胶降解反应条件时,网状大分子结构断裂,微结构发生变化,使装药强度下降,裂纹消失,逐渐呈现粘稠态,出现析出物,并形成孔洞及装药空腔。

(2)贮存4年弹药装药交联结构形貌微观断面光滑、炸药颗粒解理面清晰,12年装药断面出现凹坑,炸药颗粒界面模糊,部分颗粒与粘结剂脱离,16年装药断面凹凸不平,炸药颗粒与粘结剂已不能形成完整界面。

(3)贮存老化引起装药组分及密度变化,组分中HMX含量由85%(4年)逐渐增加到89%(12年)、95%(16年),装药密度由 $1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (4年)逐渐增加到 $1.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (12年)、 $1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (16年);老化影响到装药的安全性能,装药撞击感度由8%(4年)逐渐提高到24%(12年)、44%(16年)。

参考文献:

- [1] 张宝钺,张庆明,黄风雷. 爆炸物理学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 416-430.
ZHANG Bao-ping, ZHANG Qing-ming, HUANG Feng-lei. Detonation physics [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 2006: 416-430.
- [2] 尹俊婷,袁宝慧,牛朋俊,等. 炸药损伤及损伤炸药环境适应性的实验研究[J]. 火炸药学报, 2008, 32(2): 78-80.
YIN Jun-ting, YUAN Bao-hui, NIU Peng-jun, et al. Experimental study on the explosive damage and environment adaptability of damage explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 32(2): 78-80.
- [3] 颜熹琳,李敬明,周阳,等. 高聚物粘结炸药温湿度载荷加速老化试验研究[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 412-414, 419.
YAN Xi-lin, LI Jing-ming, ZHOU Yang, et al. Temperature-humidity-load accelerating age tests of PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2009, 17(4): 412-414, 419.
- [4] 高晓敏,黄明. RDX及其PBX老化研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 236-240.
GAO Xiao-min, HUANG Ming. Review on ageing of I-RDX and I-RDX based PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2010, 18(2): 236-240.
- [5] 韦兴文,李敬明,涂小珍,等. 热老化对TATB基高聚物粘结炸药力学性能的影响[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 157-161.
WEI Xing-wen, LI Jing-ming, TU Xiao-zhen, et al. Effects of thermal ageing on mechanical properties of PBX based on TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2010, 18(2): 157-161.
- [6] 周红萍,何强,李明,等. 低拉伸应力下PBX的老化实验研究[J]. 火炸药学报, 2009, 32(5): 157-161.
ZHOU Hong-ping, HE Qiang, LI Ming, et al. Experimental Study on Aging of PBX under Low Tensile Stress [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(5): 157-161.
- [7] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014: 391-403.
OU Yu-xiang. Explosive theory [M]. Beijing: Beijing Institute of Press, 2014: 391-403.
- [8] 冯圣玉,张洁,李美江. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 121-125.
FENG Sheng-yu, ZHANG Jie, LI Mei-jiang. Silicone Polymers and Their Applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 189-198.
- [9] 陈万鹏,黄风雷. 含能材料损伤理论及应用[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 143-146.
CHEN Peng-wan, HUANG Feng-lei. The theory and application of energetic material damage [M]. Beijing: Beijing Institute of Press, 2006: 143-146.
- [10] P D Peterson, J T Mang, S F Son, et al. Microstructural characterization of energetic materials [C] // 29th International Pyrotechnics Seminar. Westminster, Colorado, USA 2002. Jul: 14-19.
- [11] Peterson P D, Fletcher M A, Roemer R L. Influence of pressing intensity on the microstructure of PBX9501. [J]. *Energy Mater*, 2004, 21: 247-260.
- [12] 付秋兰,吴向荣,温茂添. 缩合型室温硫化硅橡胶耐热性的研究进展[J]. 有机硅材料, 2003, 17(1): 28-31.
FU Qiu-lan, WU Xiang-rong, WEN Mao-tian. Research progress of RTV silicone rubber heat resistance [J]. *Silicone Material*, 2003, 17(1): 28-31.

Storage Aging Mechanism and Safety of Certain Ammunition PBX Charge

YIN Jun-ting, LUO Ying-ge, CHEN Zhi-qun, LIU Yang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The polymer-bonded explosive (PBX) charge structures of certain ammunitions stored for 4, 8, 12, 16 years were investigated by CT scanning. The composition, density and precipitates of different storage periods were analyzed by gravimetric method, hydrostatic weighing method and IR. Simultaneously, the charge micro structures stored for 4, 12 and 16 years were observed by SEM. And the impact sensitivity was also investigated. Results indicate that PBX charge appears cracks, holes and cavities after long term storage. Meanwhile, the charge state is changed from sticky to solid along with silicon rubber separated out, and the rupture surface of charge changes from smooth to uneven. And also, the density, HMX content and impact sensitivity of charge storage for 4 years increase from $1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ to $1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ of charge storage for 16 years, 85% to 95% and 8% to 44%. The cracks may be caused by detachment of explosive particles from binder and microcracks propagation. And aging phenomenon of holes and cavities maybe appeared due to degradation of adhesive molecular network structure into small cyclic molecule.

Key words: polymer-bonded explosive (PBX); storage aging; degradation; impact sensitivity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.003