

文章编号: 1006-9941(2008)01-0029-05

## Kawakita 模型在含能晶体颗粒压制中的应用研究

谭武军<sup>1,2</sup>, 李明<sup>1</sup>, 黄辉<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 中国工程物理研究院研究生部, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 不同品质的晶体颗粒其力学性能应表现出某种差异。分别选取三种不同品质的 RDX 和 HMX 颗粒集合体进行压缩刚度实验, 并采用 Kawakita 压制模型对压制曲线进行拟合分析, 得到评价晶体颗粒力学性能的具有模量量纲的常数。RDX 的两种重结晶样品和工业原料样品的拟合常数倒数分别为 13.08, 12.16, 5.51; HMX 分别为 11.43, 12.57, 10.05。选取压制过程中的颗粒破碎阶段的数据进行拟合, 得到结果分别为 RDX: 9.53, 7.86, 4.36; HMX: 6.13, 6.48, 5.56。结果表明, 压缩刚度实验的 Kawakita 拟合常数可以定量比较不同品质样品的力学性能, 选取破碎阶段数据的拟合结果更能反映物理本质。

**关键词:** 材料力学; 力学性能; 压缩刚度; Kawakita 方程; RDX; HMX

**中图分类号:** TJ55; O341; TB301

**文献标识码:** A

### 1 引 言

含能材料冲击起爆过程的本质是能量转化的过程, 即外界机械能转化为热能从而导致快速化学反应。控制这一过程的主要机制有: 晶体内部孔隙夹杂物 (inclusion) 的绝热压缩机制和颗粒间的摩擦生热机制<sup>[1-3]</sup>, 这两个机制都与含能晶体颗粒的力学性能有密切联系, 因此评价晶体颗粒的力学性能对于研究含能材料的起爆性能和安全性能有着重要意义。而含能晶体颗粒的力学性能受晶体内部的夹杂物 (内部品质) 和颗粒的外部品质等因素影响。文献[4-5]提出了压缩刚度法, 即对含能晶体颗粒集合体进行压制, 利用具有统计意义的宏观压制响应曲线, 定义了类似连续体材料弹性模量的“初始模量”, 来半定量评价含能颗粒集合体的力学性能。本文进一步研究认为, 使用压制方程能描述颗粒的压制过程, 并且压制方程的拟合常数更能量化评价颗粒的力学性能。为此, 本文对两类重要的含能晶体 RDX 和 HMX 的不同品质晶体颗粒集合体进行了压缩刚度实验, 并利用 Kawakita 方程对晶体颗粒压制过程进行了模型研究, 得到了可以描述两类晶体颗粒力学性能的常数。

### 2 Kawakita 压制模型

Kawakita (川北公夫) 模型在制药等行业中应用较为广泛, 由于该模型方程的参数能与压制颗粒材料的物理力学性能建立联系<sup>[6-8]</sup>, 本文即采用 Kawakita 方程对含能晶体颗粒的压缩刚度实验数据进行模型分析。Kawakita 方程的形式为:

$$\frac{p}{C} = \frac{p}{a} + \frac{1}{ab} \quad (1)$$

式中,  $p$  为压力, MPa;  $a$  为拟合常数, 等于颗粒集合体初始孔隙度  $e_0$ ;  $b$  为拟合常数, 1/MPa;  $C$  为体积压缩率。而孔隙度  $e$  定义为:

$$e = 1 - \frac{r}{d} \quad (2)$$

式中,  $r$  为颗粒集合体的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $d$  为颗粒集合体压实时的理论最大密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

体积压缩率  $C$  定义为:

$$C = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad (3)$$

式中,  $V$  为体积,  $\text{cm}^3$ ;  $V_0$  为初始体积,  $\text{cm}^3$ 。根据式 (1) ~ (3), Kawakita 方程可以转化为压力和密度关系表达式, 即:

$$p = \frac{d \cdot (r - r_0)}{b \cdot r_0 \cdot (d - r)} \quad (4)$$

值得注意的是, Kawakita 方程中的拟合常数具有模量倒数的量纲, 它能反应颗粒介质的力学性能<sup>[7]</sup>, 本文将以此参数来描述和评价 RDX 和 HMX 晶体颗粒的力学性能。

收稿日期: 2007-06-14; 修回日期: 2007-09-25

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 10602054) 和中国工程物理研究院科学技术基金 (No. 2004Z0503)

作者简介: 谭武军 (1982 -), 男, 在读硕士, 主要从事炸药晶体力学性能研究。

通讯联系人: 李明, 副研究员, li\_ming@caep.ac.cn

### 3 压缩刚度实验

对 RDX 和 HMX 晶体均选取三种不同品质的试样进行压缩刚度实验,其中 C 为工业级原料样品,A、B 为 C 经过不同重结晶工艺处理后得到的样品(RDX 与 HMX 的具体结晶工艺各不相同)。压缩刚度实验的具体步骤见文献[4],实验的装置示意图如图 1 所示,模具材料为不锈钢(相对炸药晶体完全刚性),填充 RDX 的套筒直径为 15 mm,HMX 的为 10 mm。所有样品均采用相同的方式填充,具体质量与初始填充高度如表 1 所示。样品在 INSTRON 5582 材料试验机进行压缩加载,压制速度均为  $0.05 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

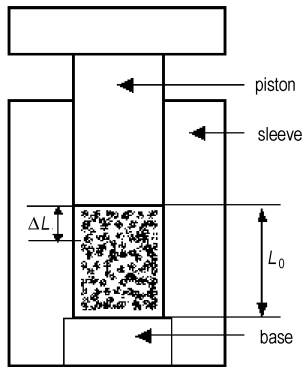


图 1 压制实验装置简图

Fig. 1 Sketch of compressive stiffness test set

表 1 样品的质量与初始填充高度

Table 1 Information of the samples

	samples	mass/g	initial heights/mm
RDX	A	1.9976	9.62
	B	1.9927	8.61
	C	2.0067	11.40
HMX	A	0.8043	9.13
	B	0.8076	8.96
	C	0.8016	9.33

## 4 实验结果及分析

### 4.1 载荷-位移曲线

实验所得的数据为载荷和沿加载方向的位移。绘制 RDX 和 HMX 的载荷-位移曲线,分别如图 2 和图 3 所示。试验曲线呈锯齿形状,这是由于颗粒破碎引起压缩力下降而引起曲线的振荡。图中每条曲线可以大致分为三段,即初始阶段,曲线比较平坦,斜率较小,中间阶段的曲线近似为圆弧,即存在较大的曲率,末端近似为斜率较大的直线。曲线三段的划分跟颗粒压制过程的三个阶段对应<sup>[8]</sup>。

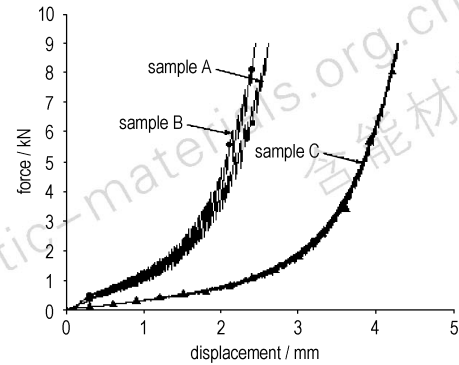


图 2 三种 RDX 样品的载荷-位移曲线

Fig. 2 Curves of compressive force vs displacement for RDX

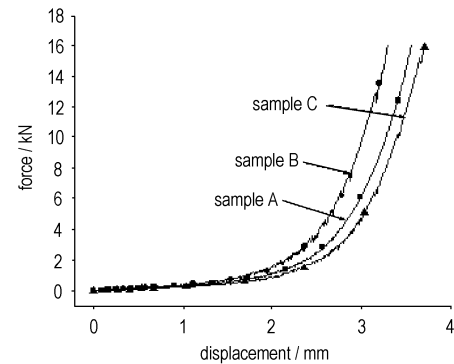


图 3 三种 HMX 样品的载荷-位移曲线

Fig. 3 Curves of compressive force vs displacement for HMX

### 4.2 压制曲线与模型分析

由实验数据经过简单计算,可得到压制过程的压力和密度等数据,据此绘制出压制曲线,即压力/密度增长曲线。图 4 和图 5 分别是 RDX 和 HMX 的实验压制曲线和 Kawakita 模型拟合曲线(图 5 中实线从左至右依次为 C、B、A 的拟合曲线)。总体说来,Kawakita 方程可以很好的描述含能晶体的压制过程,尤其对于 RDX 晶体颗粒,Kawakita 方程有很高的拟合度;而 HMX 在压制压力较高时,拟合曲线与实验数据间存在一定程度的偏离。

注意图 4,5 中不同样品的曲线位置关系与图 2,3 中有很大不同,尤其是图 2 中 A 和 B 曲线接近,而在图 4 中二者则相距较远,A 和 C 却相距很近。这是因为 A 和 B 的初始填充高度分别为 9.62 mm 和 8.61 mm,因而在质量、压力和位移等都接近时,二者的密度差别较大,故其压制曲线相距较远;而对 A 和 C 样品,尽管 C 的初始填充高度要较 A 大得多,但从图 2 可以发现,在相同的压力下 C 的压缩位移也要较 A 大得多,因此有可能压制到一定阶段时,它们具有相近的压力和密度,即其压制曲线接近。图 3 和图 5 不

同样品曲线位置关系不同也是因为同样的原因。因此需要具有明确物理意义的或者定量的方法来区分不同品质样品的差别。

注意到压制曲线切线斜率的物理意义为单位密度增长所需的压力增长,斜率越大,增加单位密度所需的压力也越大,表明晶体颗粒更“硬”,这种性质类似于描述连续体材料的力学参量——模量。观察 RDX 的压制曲线可以发现,重结晶样品 A 的斜率最大, B 次之,工业级原料样品 C 的斜率最小,但 A、B 的差别不明显。用 Kawakita 方程拟合所得的具有模量相关意义的常数值如表 2 所示,常数的倒数 ( $1/b$ ) 具有模量

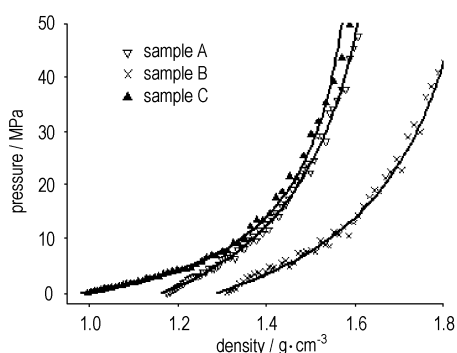


图 4 RDX 的压制曲线

Fig. 4 Compaction curves for RDX

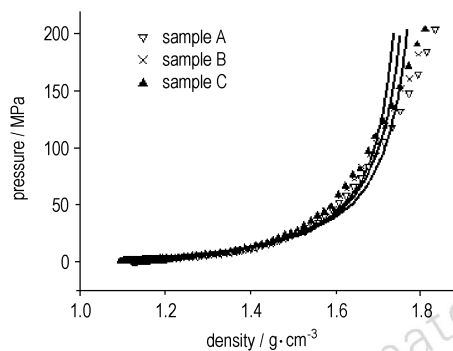


图 5 HMX 的压制曲线

Fig. 5 Compaction curves for HMX

表 2 压制过程的全曲线拟合结果

Table 2 Fitting results for whole compaction curves

samples	Kawakita fitting constants		
	$b/\text{MPa}^{-1}$	$(1/b)/\text{MPa}$	
RDX	A	0.07646	13.08
	B	0.08223	12.16
	C	0.18136	5.51
HMX	A	0.08752	11.43
	B	0.07956	12.57
	C	0.09947	10.05

量纲,能够定量评价材料的力学性能(但并不等于实际的晶体模量)。可以发现  $1/b$  值跟观察的压制曲线斜率大小顺序一致,表明重结晶样品要比原料颗粒样品更“硬”。HMX 压制曲线重合在一起,其拟合常数也比较接近,表明重结晶工艺对品质改善不大,力学性能差异不如 RDX 样品那样明显。因此拟合常数能用来描述不同品质样品的力学性能差异。

#### 4.3 修正的拟合常数

如 4.1 所述,颗粒压制过程分为三个阶段,第一阶段主要为颗粒流动和充填空隙,第二阶段颗粒变形和破碎,第三阶段颗粒压实,物理微结构趋于一致。因此颗粒的力学行为主要集中在第二阶段,选取这一阶段数据进行分析最能准确反映颗粒力学性能。但压制过程并没有明确的分段标准<sup>[6-8]</sup>,本文将载荷-位移曲线的曲率半径作为颗粒压制过程三阶段的划分依据,即将载荷-位移曲线用高次多项式拟合,得到光滑曲线并计算该光滑曲线在不同位置的曲率半径。图 6 所示为按本方法得到的 RDX 的 Sample B 的载荷-位移曲线的曲率半径随位移和密度的变化曲线,其它样品的曲率变化曲线形状均与此相似。根据载荷-位移曲线形状及前述的物理过程的分析,第二阶段的载荷-位移曲线近似圆弧,有相近的曲率半径,因此可以将图 6 中曲率半径值为正的中间较平坦的一段作为压制过程的第二阶段。如对 RDX 的 Sample B,第二阶段可以选取密度为  $1.43 \sim 1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的区间,对应位移为  $0.75 \sim 1.8 \text{ mm}$ 。但压制过程三个阶段的划分是人为的,并且没有明确的标准,实际上各段之间也不可能有一个确切的界限,本文的方法也只是基于载荷-位移曲线的形状和物理过程的分析,选取大致的正确的范围,主要目的在于为不同样品第二阶段数据选取建立一个相同的标准,便于比较研究。

按上述方法提取第二阶段的数据用 Kawakita 方程进行拟合,得到 RDX 和 HMX 的结果如表 3 所示。对应比较表 2 和表 3 中的数据,可以发现,选取第二阶段数据拟合所得结果均比采用全部数据拟合所得结果要大(带底纹部分数据),即  $1/b$  变小,这是因为拟合结果剔除了第三阶段数据,而该阶段接近坯料的整体压制,材料较“硬”,它的剔除使得颗粒整体变得较“软”,易于压缩,故  $1/b$  值变小。但不同样品拟合结果大小顺序不变,仍能明显区分出不同品质晶体颗粒的力学性能差异。对某些样品,如 RDX 的 A、B 样品,区分度还有了一定的提高,但与 C 比均降低了,这是因为对于工业级颗粒,其压制过程第一阶段持续较长,

选取第二阶段数据拟合时也剔除了大量的第一阶段较“软”的数据,因此它的拟合结果变化相对较小,使得重结晶样品与之相比似乎区分度降低了,但这正是颗粒压制过程力学性能最真实的反映,即第二阶段体现颗粒破碎力学性能。

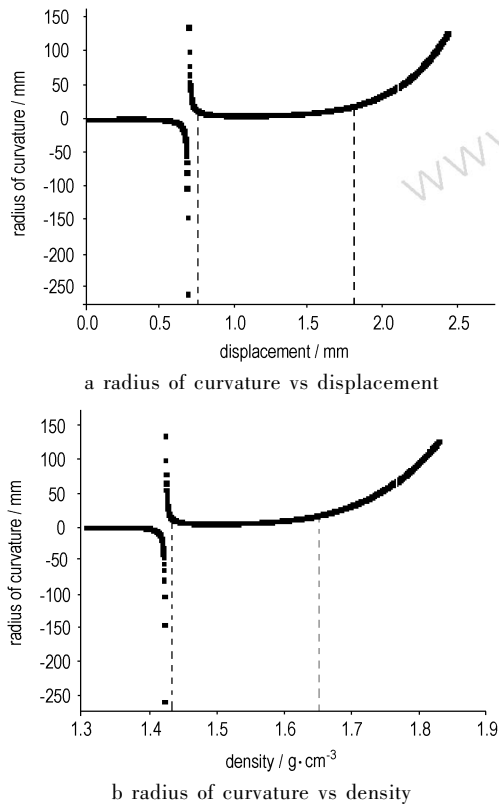


图6 Sample B (RDX) 载荷/位移曲线的曲率半径变化  
Fig. 6 Variation of radius of curvature in force/displacement curve for sample B (RDX)

表3 压制过程第二阶段(破碎阶段)拟合结果

Table 3 Fitting results based on fragmentation process

samples	Kawakita fitting constants		
	$b/\text{MPa}^{-1}$	$(1/b)/\text{MPa}$	
RDX	A	0.10494	9.53
	B	0.12726	7.86
	C	0.22932	4.36
HMX	A	0.16305	6.13
	B	0.15421	6.48
	C	0.17985	5.56

## 5 结论

对 RDX 和 HMX 不同品质晶体颗粒集合体进行压缩

刚度实验,并采用 Kawakita 模型较好地描述了压制过程。不同品质的样品,模型拟合得到不同的常数,本文正是利用具有模量相关意义的常数来描述压制颗粒的力学性能。结果显示尤其对 RDX,重结晶样品和工业原料样品的拟合常数截然不同,表明从 Kawakita 模型的拟合常数来比较和评价晶体颗粒的力学性能是可行的。

压制过程的第二阶段集中了颗粒的变形和破碎等力学行为,最能准确地反映颗粒的力学性能。本文利用曲线曲率半径对颗粒压制过程进行分段,分段结果对应压制过程的演化规律。对不同品质样品采用同一分段标准,并选取第二阶段数据用 Kawakita 模型进行拟合,所得结果大小顺序与采用全部数据拟合结果一致,但能更真实地反应颗粒材料的物理本质。

## 致谢

感谢黄明副研究员,徐瑞娟副研究员提供的 RDX 和 HMX 晶体颗粒样品,感谢与康彬博士就压缩刚度法所作的有益探讨。感谢中国工程物理研究院科学技术基金(No. 2004Z0503)和自然科学基金(No. 10602054)的资助。

## 参考文献:

- [1] Carl-Otto Leiber. Assessment of Safety and Risk with a Microscopic Model of Detonation[M]. Elsevier Science B. V., 2003.
- [2] Carl-Otto Leiber. Aspects of the mesoscale of crystalline explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25: 288 - 301.
- [3] Teipel U, Bremser J K. Particle Characterization, in Ulrich Teipel (EDs), *Energetic Materials* [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005. 293.
- [4] 李明,温茂萍,黄明,等. 压缩刚度法评价含能晶体颗粒的凝聚强度[J]. *含能材料*, 2007, 15(3): 244 - 247.  
LI Ming, WEN Mao-ping, HUANG Ming, et al. Evaluation of coherence strength of energetic crystalline granules by confined compressing method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 244 - 247.
- [5] LI Ming, HUANG Ming, WEN Mao-ping, et al. Quality evaluation of RDX crystalline particles by confined quasi-static compressing method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, (in press).
- [6] Kawakita K, Ludde K H. Some considerations on powder compression equations[J]. *Powder Technology*, 1970, 4, 61.
- [7] Denny P J. Compaction equations: A comparison of the Heckel and Kawakita equations[J]. *Powder Technology*, 2002, 127: 162 - 172.
- [8] 吴成义,张丽英. 粉体成形力学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.  
WU Cheng-yi, ZHANG Li-ying. *Mechanical Principle of Powders Molding* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.

## Application of Kawakita Equation in Compression of Energetic Crystalline Particles

TAN Wu-jun<sup>1,2</sup>, LI Ming<sup>1</sup>, HUANG Hui<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Graduate Department, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** In order to study the mechanical property of explosive crystals with different qualities, two recrystallized and a commercial grade RDX and HMX particles were selected and tested by compressive stiffness method. The Kawakita equation is applied in fitting the compressive curves. The fitting constant of the equation, which is of the reciprocal dimension of modulus, can be used to evaluate the mechanical property of energetic crystalline particles. For RDX, the fitting results are respectively 13.08, 12.16 and 5.51, corresponding to the two recrystallized samples and the commercial grade one. And the values for HMX turn out to be 11.43, 12.57 and 10.05 respectively. However, the results of the fragmentation stage in compression are reduced to 9.53, 7.86, 4.36 for RDX, and 6.13, 6.48, 5.56 for HMX. The study proves that the fitting constants can be used to evaluate the mechanical property of energetic crystalline particles, and it also shows that the results based on the fragmentation processes describe the real mechanical behaviors better.

**Key words:** materials mechanics; mechanical property; compressive stiffness; Kawakita equation; RDX; HMX

(上接 28 页)

- [4] Qing-ming Jia, Mao-sheng Zheng, Hong-xiang Chen, et al. Morphologies and properties of polyurethane/epoxy resin interpenetrating network nanocomposites modified with organoclay [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 1306 – 1309.
- [5] Ajit P Rokhade, Sangamesh A Patil, Tejraj M Aminabhavi. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network microspheres of acrylamide grafted dextran and chitosan for controlled release of acyclovir [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67: 605 – 613.
- [6] Raffaele Mezzenga, Louis Boogh, Jan-Anders, et al. A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61: 787 – 795.
- [7] Thierry Glauser, Anders Hult, Mats Johansson, et al. Toughening of electron-beam cured acrylate resin [J]. *Macromol Mater Eng*, 2000, 280/281, 20 – 25.
- [8] 桂红星, 周贵忠, 罗运军, 等. 树枝形聚合物线性聚合物共混的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20: 9 – 13. GUI Hong-xin, ZHOU Gui-zhong, LUO Yun-jun, et al. Development of dendritic polymers/linear polymers blends [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2004, 20: 9 – 13.
- [9] 宋雪晶, 罗运军, 柴春鹏. 超支化聚酯对以 HTPB 为基的聚氨酯胶片力学性能的影响[J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 352 – 355. SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, CHAI Cun-peng. Effects of hyperbranched polyester on mechanical properties of HTPB polyurethane elastomer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 352 – 355.
- [10] H WU, J XU, Y LIU, P HEIDEN. Investigation of Readily Processable Thermoplastic Toughened Thermosets. V. Epoxy Resin Toughened with Hyperbranched Polyester [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999 72: 151 – 163.
- [11] 王国秀, 王秀芬. 聚合物改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. WANG Guo-xiu, WANG Xiu-fen. *The Modification of Polymers* [M]. Beijing: Chinese Light Industry Publishing Company, 2000.
- [12] Louis Boogh, Bo Pettersson, Jan-Anders E Månson. Dendritic hyperbranched polymer as tougheners for epoxy resins [J]. *Polymer*, 1999, 40: 2249 – 2261.

## Morphology and Mechanical Properties of Hyperbranched Polyester/HTPB Polyester IPN

SONG Xue-jing, LUO Yun-jun, CHAI Cun-peng, LI Guo-ping

(School of materials science and engineer, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** To investigate the mechanism of toughening and reinforcement, ATR-FTIR and TEM were used to analysis chemical and morphology structures of HBPE/HTPB polyurethane interpenetrating polymer network (IPN). Results show H-bond between the two network and phase separation enhance the mechanical properties of IPNs. When the HBPE is used as dispersed phase and its domain size is about 1  $\mu\text{m}$ , the mechanical properties of IPN reach the maximum.

**Key words:** polymer materials; composite propellant; interpenetrating polymer network (IPN); hyperbranched polyester; morphology; toughen and reinforcement; mechanical property