文章编号：1000-5773(2003)04-0319-07

一种高分子粘结炸药代用材料的微观结构及损伤演化的研究*

张 鹏，白树林，周文灵

（北京大学力学与工程科学系，北京 100871）

摘要：利用扫描电子显微镜及加载系统，观察测定了一种代号为 D-90033 的高分子炸药替代品的微观结构及压缩性能。电镜下观察到该材料的两种主要组分，一种呈粒状结构，另一种是片层结构。同时还观察到在单向压缩荷载作用下该材料的主要损伤与破坏机制是沿两相边界产生并扩展的纵向裂纹。

关键词：高分子粘结炸药；代用材料；微观结构；裂纹扩展

中图分类号：O346.5 **文献标识码**：A

1 引 言

自 1868 年诺贝尔发明固体炸药以来，人们一直都致力于增强固体炸药的性能。目前应用范围比较广泛的炸药是混合炸药，即是由两种以上的化学物质混合构成的猛炸药。混合炸药中的高分子粘结炸药（也称高聚物粘结炸药，PBX：Polymer Bonded Explosive），是以高能猛炸药为主体，加入胶粘剂、增塑剂、钝感剂等物质而成[1]，具有高爆速、高猛度、高强度及低感度等优良特性，是武器的主要装药，有着非常广泛的应用[2~5]。文献[6]详细地研究了 PBX 炸药的损伤、断裂和本构关系。在外界环境刺激下，高分子粘结炸药的安全性决定了武器的安全性，高分子粘结炸药材料的力学行为不仅与武器的易损性和实用性有关，而且涉及到高分子粘结炸药在灾难性事故条件下发生化爆的热点形成机理[7,8]，对其进行研究具有重要的意义。

2 研究材料

代号为 D-90033 的材料是用于模拟 JO-9195 力学性能的代用品，HMX/粘结剂＝95/5，是由中国工程物理研究院化工材料研究所生产的，该材料的各成分见表 1[9]。其中，氯化钾充当主体炸药的替代物，密胺、氟橡胶和丙烯腈苯乙烯共聚物起到增塑剂和粘结剂的作用。

表 1 材料成分

Table 1 Contents of the material

No.	Constituents	w (%)
1	KCl	89.0
2	$C_3N_6H_6$	8.6
3	$C_4H_2F_5Cl$(F2311)	1.8
4	$C_{11}H_{11}N$	0.6

3 实验步骤

首先制备长方体试样，长×宽×高＝15 mm×7 mm×5 mm，要求保证受压的两端面相互平行。选

* **收稿日期**：2002-12-25；**修回日期**：2003-08-06

基金项目：国防科技重点实验室基金资助(51478010203JW0202)

作者简介：张 鹏(1979—)，男，硕士研究生.

择平整的一侧面，并清洁，然后用 SBC-12 离子溅射仪对选定的表面喷金，时间为 90 s。先用 KYKY 2800 型扫描电子显微镜观察试样表面并拍照；进而用 Hitachi S-570 型电镜加载系统对试样施加单向压缩荷载，同时观测试样表面裂纹扩展情况，并拍照。为了测定应力应变曲线，在与喷金的试样表面相反的一面粘贴电阻应变片，利用 Hitachi S-570 电镜加载系统配套软件测定应力应变曲线。

4 结果与讨论

4.1 微观结构

图 1 是材料表面的整体形貌，从中可以很清楚的看出材料表面两种明显不同的区域，一种为深色，另一种为浅色。对比材料成分表可推知两种不同区域可能代表了材料两种主要组分，在这里将浅色区域代表的组分称之为组分 A，深色区域代表的组分称之为组分 B。

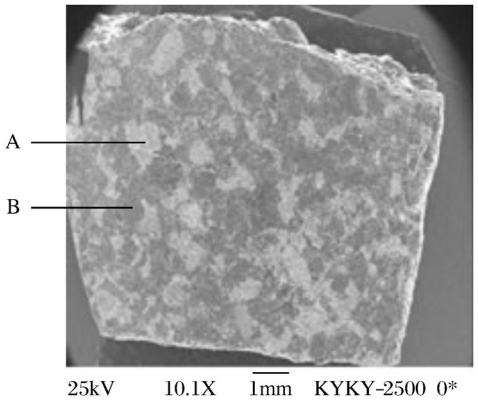


图 1 试样表面总览照片(深浅两种颜色标示不同组分)

Fig. 1 General view of sample surface
(Gray and white colors indicating different phases)

进一步放大观察可以发现：组分 A 为粒子填充结构；组分 B 为片状晶体结构，如图 2 所示。参照材料的成分列表，可以推知组分 A 主要成分应是密胺粉(表面可能裹有氟橡胶和丙烯腈苯乙烯共聚物)，组分 B 应为氯化钾晶体。

组分 A：从组分 A 的照片中可以看出其为粒子填充结构，粒子的粒径分布很不规则，小的只有 2～3 μm，大的则有 10～30 μm 乃至更大，尺寸相差甚远。仔细观察稍微大些的粒子可以发现(如图 3 所示)，许多大粒子是由小粒子紧密堆积在一起构成的，与粘稠的大米粒粘在一起有些类似。这种现象可能是由于密胺粉粒子被粘结剂包覆，在制备过程中受挤压所致[10]。粒子之间的堆积形成一些孔隙(图 4 中的暗点)，通过对电镜下拍摄的图片进行计算，发现平均孔隙率约在 1.5%，即 A 组分中粒子的平均面积百分率为 98.5%，图 4 中给出利用 KYKY 2800 型扫描电镜配套的图像分析软件分析得到的组分 A 中粒子面积百分率。

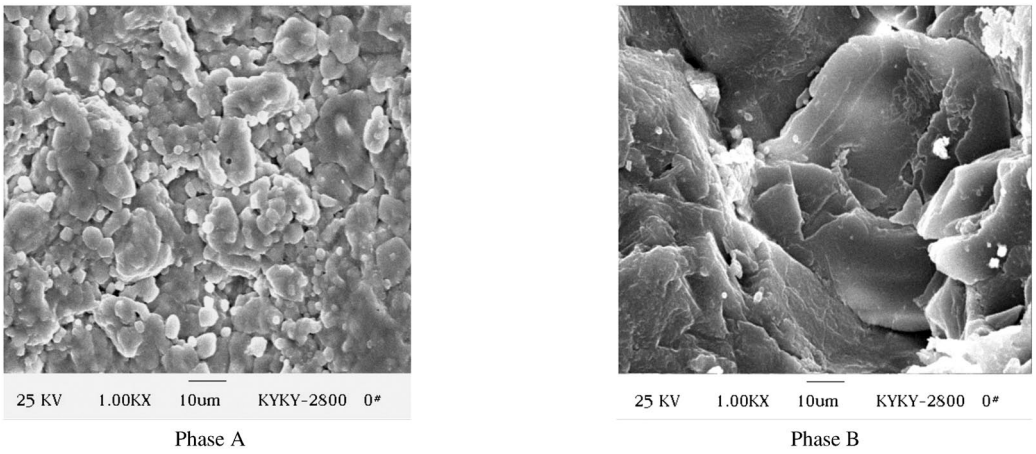


图 2 组分 A 和组分 B 的放大照片

Fig. 2 Micrographs of phase A and B

组分 B(氯化钾):从实验照片中可以看出氯化钾为片状晶体结构,其体积分数约为 60%～75%。利用液氮使材料在低温下脆断,并将断口喷金,在电镜下观察,绝大部分都是氯化钾相(组分 B),也就是说该材料在低温下脆断时绝大部分都是沿氯化钾断开的。利用较高倍率观察可以发现氯化钾的条状亚晶粒结构,如图 5 所示。

4.2　单向压缩荷载作用的力学行为和破坏形式

实验中观察到材料的破坏过程大致分为以下几个阶段:弹塑性阶段,裂纹第一次扩展,裂纹进一步扩展导致材料最终破坏,失去承载能力。

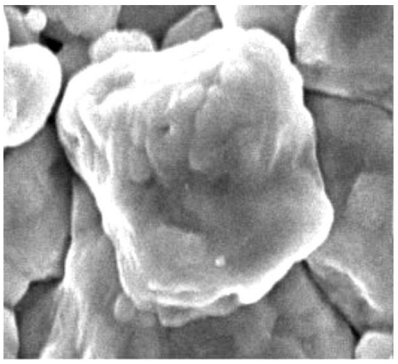
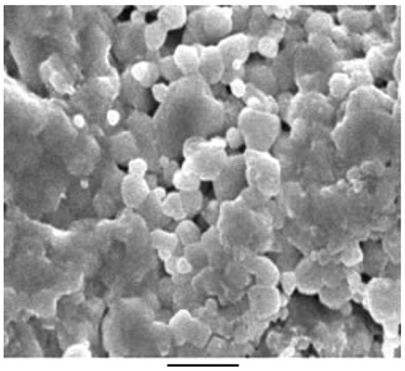
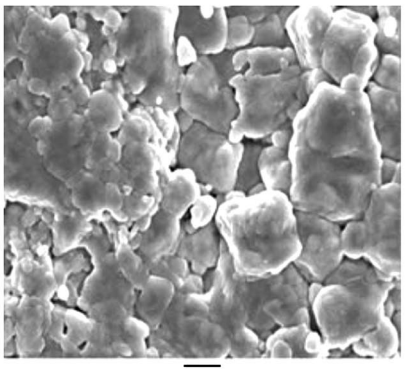
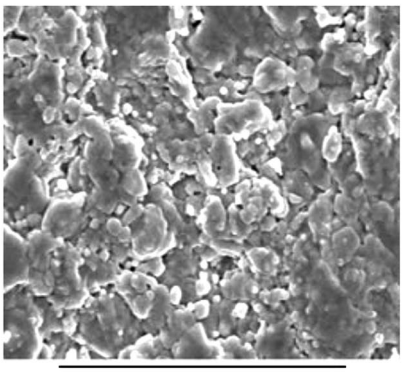


图 3　组分 A 中的一个大粒子

Fig. 3　A big grain in phase A







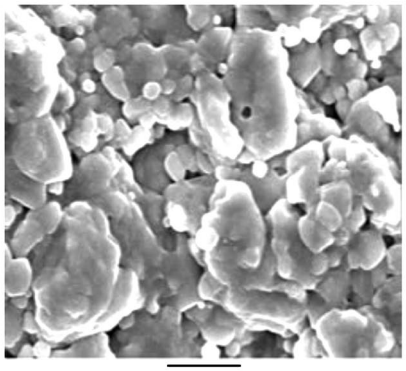
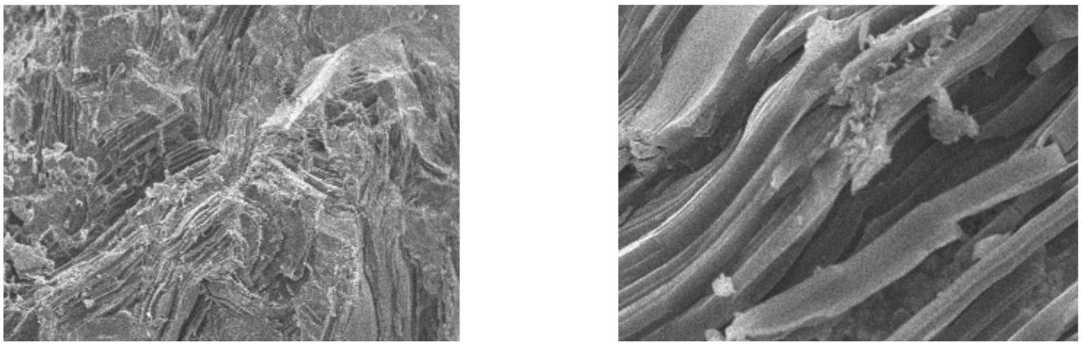


图 4　组分 A 中粒子面积分数

Fig. 4　Surface percentage of grains in phase A

起初给试样端部施加均布压缩载荷后,材料同弹性材料类似,应力与应变成一定比例同时增长。随着应力的增加,材料显示出一定塑性,应力应变曲线的斜率逐渐减小,当应力增加到一定程度时,材料内部的微裂纹积累也达到一定程度,导致裂纹第一次扩展(指大范围的扩展),产生一个大致贯通试样首尾的主裂纹,此时应力骤然下降。如果继续加载,第一次裂纹扩展导致的材料内部的空隙被挤压掉,材料



×30 ×300

图 5 低温脆断断口照片

Fig. 5 Micrographs of fractured surface under the temperature of liquid nitrogen

继续弹性承载，不过此时材料的承载力已经不如开始时的状态，应力应变曲线的斜率明显比起初的弹性阶段小。最后，随着应力增加，裂纹第二次扩展，导致材料最终失去承载能力。图 6 中给出完整的压缩应力应变曲线，从图中可以看出该材料为典型的脆性材料，并且可以明显的区分出弹塑性变形阶段和强化阶段。实验测得的强度参数见表 2。

表 2 测得的材料强度参数

Table 2 Measured strength parameters of the material

Description	Stress/(MPa)	Strain (%)
First cracking stress	25.66	0.3023
Second cracking stress	23.22	0.5171

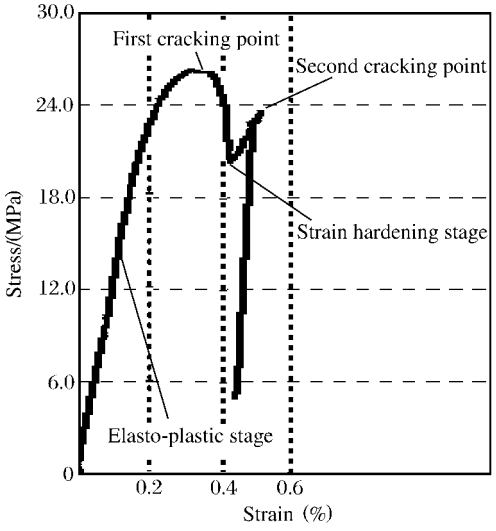


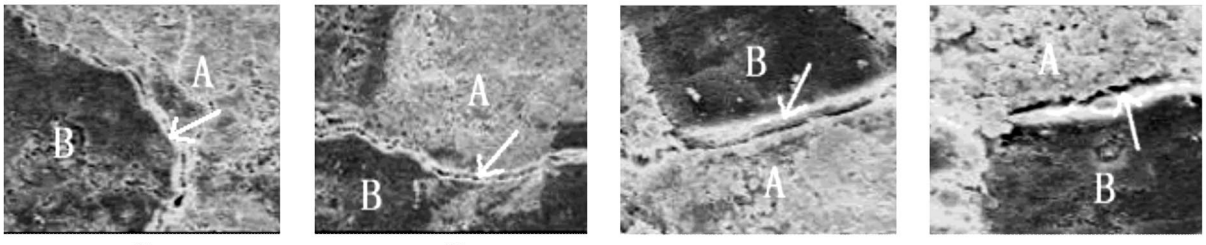
图 6 压缩应力-应变曲线

Fig. 6 Compressive stress-strain curve

在加载过程中观察材料表面可以发现裂纹的形态及其扩展特性大致有以下几点：

(1) 表面裂纹走向大致为纵向，即沿加载方向。

(2) 裂纹较容易沿两组分的边界扩展。由此可推测该材料在两组分的结合处强度较弱，裂纹扩展时沿着两组分的边界处扩展比较容易，很多实验照片都显示出了这一点，如图 7 所示。



×50 ×50 ×150 ×150

图 7 裂纹沿两组分边界扩展，压力方向为水平方向，箭头所指为裂纹

Fig. 7 Crack propagation along the boundary of two phases, horizontal compression, cracks indicated by arrows

(3) 裂纹的开裂点多位于组分 A 中。由于组分 A 是粒子填充型结构,内部存在微孔洞。孔洞比较容易引起应力集中,因此组分 A 中比较容易产生微裂纹,并由此扩展开来。图 8 显示组分 A 中裂纹的开裂和扩展,从中可以看出裂纹是沿晶粒的边界扩展。

(4) 组分 A 中的裂纹多为树枝形的分散细裂纹;而组分 B 中的裂纹分岔较少,多为一个主裂纹纵贯首尾,这一点也是由于组分 A 与组分 B 自身的结构所致。组分 A 的粒子填充型结构比较容易使裂纹分岔,而组分 B 的片状晶体结构则相反,比较有利于裂纹沿片层扩展,因此裂纹不易分叉。图 9 中裂纹反映出裂纹扩展的特点。

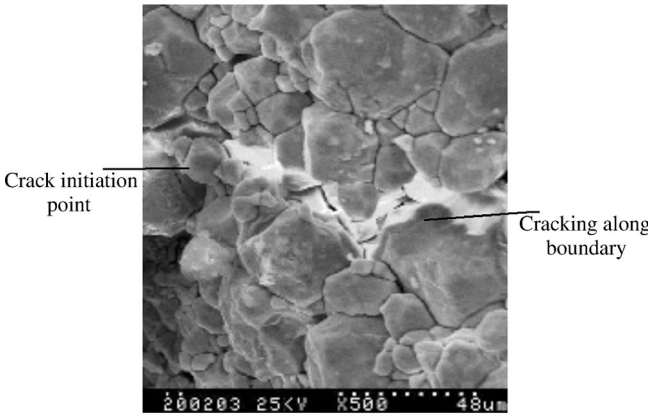


图 8　组分 A 中的一个开裂点和裂纹扩展

Fig. 8　Crack initiation and propagation in phase A

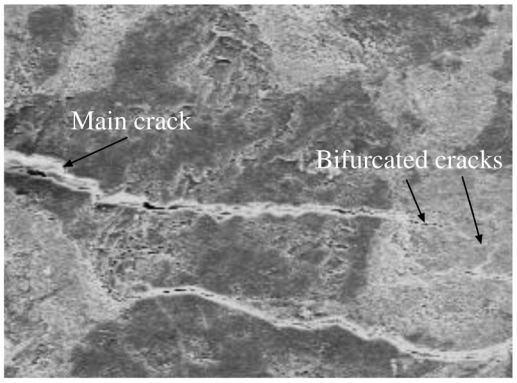


图 9　两组分中裂纹扩展形式(×50)

Fig. 9　Modes of crack propagation in two phases(×50)

(5) 裂纹第一次扩展后裂纹宽度大致为 20～30 μm,裂纹第二次扩展后裂纹宽度多为 100～150 μm 以上,最大可达近 300 μm。在第一次裂纹扩展与第二次裂纹扩展之间,即材料的二次弹性承载阶段,裂纹宽度是随着加载逐渐增大的,并且没有新的主裂纹(即大致贯通试样首尾的裂纹)产生,通常是第一次裂纹扩展产生的主裂纹宽度、长度增加,如图 10 所示。

(6) 在部分裂纹处可以观察到由于裂纹扩展而将粘接剂拉成丝状的现象,可能是由于材料内部粘接剂的影响,在实际的 PBX 材料实验中也有类似的现象[11],如图 11 所示。

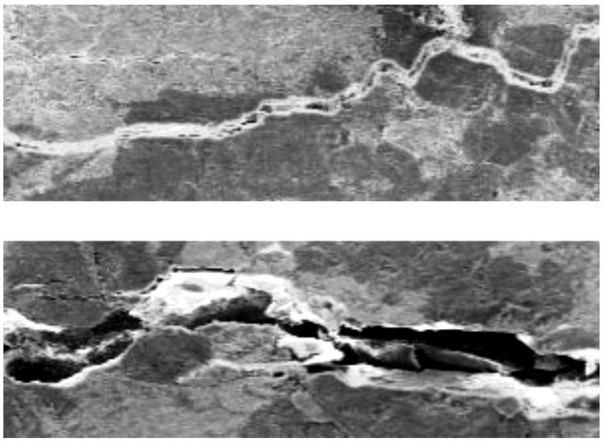


图 10　第一次裂纹扩展时的典型裂纹(上,放大 50 倍)
第二次裂纹扩展时的典型裂纹(下,放大 30)

Fig. 10　Typical crack during first cracking stage (above) and during second cracking stage (below)



图 11　部分裂纹处出现的拉丝现象

Fig. 11　Filaments found across the cracks

5 结 论

所研究的高分子粘结炸药由两种主要组分构成,组分 A(密胺、氟橡胶和丙烯腈苯乙烯共聚物混合体)为粒子填充型结构,组分 B(氯化钾,主体炸药替代物)为片状晶体结构。组分 A 的粒子通常聚集在一起,许多大粒子由小粒子紧密堆积在一起构成,同时存在一定量的孔隙。

在单向压缩载荷作用下,材料的破坏方式有以下几个特点:裂纹走向大致为纵向,即沿加载方向产生并扩展;裂纹较易沿两组分的边界扩展,显示了两组分之间的粘结强度较弱;裂纹的开裂点多位于组分 A 中;组分 A 中的裂纹多为树枝形的分散细裂纹,而组分 B 中的裂纹分岔较少,多为一个主裂纹纵贯首尾。

References:

[1] GJB 740-6-89, Terms and Symbols of Explosive [S]. Military Standard of PRC, 1989. (in Chinese)
GJB 740-6-89,炸药术语、符号 [S]. 中华人民共和国国家军用标准,1989.

[2] Sun Y B, Hui J M, Cao X M. Military Mixed Explosives [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1995. (in Chinese)
孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药 [M]. 北京:兵器工业出版社,1995.

[3] Jin Z Y, Zhan C Q. Summary of Explosives and Dynamition [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1986. (in Chinese)
金泽渊,詹彩琴. 火炸药与装药概论 [M]. 兵器工业出版社,1986.

[4] Anderson E. Explosives [A]. Carleone J. Tactical Missile Warheads [C]. Washington: American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc, 1993.

[5] Akhavan J. The Chemistry of Explosives [M]. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 1998.

[6] Luo J R. Studies on Damage, Fracture and Characteristics of PBX [D]. Mianyang: CAEP, 2001. (in Chinese)
罗景润. PBX 的损伤、断裂及本构关系研究 [D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2001.

[7] Menikof R, Sewell T D. Constituent Properties of HMX Needed for Mesoscale Simulations [J]. Combust Theory Modeling, 2002, 6(1): 103－125.

[8] Singh G, Prem F S, Soni P. Studies on Energetic Compounds Part 28: Thermo Analysis of HMX and Its Plastic Bonded Explosives Containing Estane [J]. Thermochim Acta, 2003, 399(1-2): 153－165.

[9] Dong H S, Zhou F F. Characteristics of High Performance Explosives [M]. Beijing: Science Press, 1989. (in Chinese)
董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性 [M]. 北京:科学出版社,1989.

[10] Kasprzyk D J, Bell D A, Flesner R L, et al. Characterization of a Slurry Process Used to Make a Plastic-Bonded Explosive [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1999, 24(6): 333－338.

[11] Rae P J, Goldrein H T, Palmer S J P, et al. Quasi-Static Studies of the Deformation and Failure of β-HMX Based Polymer Bonded Explosives [A]. Proceedings: Mathematical, Physical & Engineering Sciences [C]. UK: The Royal Society, 2002, 458(2019): 743－762.

Study on Microstructures and Damage Evolution of a Substitute of Polymer Bonded Explosive

ZHANG Peng, BAI Shu-Lin, ZHOU Wen-Ling

(*Department of Mechanics and Engineering Science, Peking University, Beijing* 100871, *China*)

Abstract: A substitute of polymer bonded explosive called D-90033 was studied by using a SEM equipped with a loading system. Results indicate that the substitute is composed of two main phases, one is of grain structure, and the other lamellar structure. Under uniaxial compression, the damage and failure is caused and principally controlled by the longitudinal crack initiation and propagation along the boundary of two phases.

Key words: polymer bonded explosive; substitute; microstructures; crack propagation