含能材料的细观损伤*

陈鹏万, 丁雁生
(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要: 综述了含能材料损伤的研究现状, 介绍了损伤的产生、实验模拟及其表征, 损伤对含能材料的撞击感度、燃烧及爆轰性能的影响以及损伤本构关系, 并进行了相应的评述。对今后需要开展的工作进行了展望。

关键词: 含能材料; 损伤; 撞击感度; 本构关系
中图分类号: TQ 560 **文献标识码**: A **文章编号**: 1007-7812(2001)02-0058-04

Damage in Energetic Materials

CHEN Peng-wan, DING Yan-sheng
(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Damage of energetic materials can be created in the process of manufacturing, machining, transporting and storing. On the one hand, damage can deteriorate mechanical properties of energetic materials; on the other hand, it can also influence the sensitivity, combustion and even detonation behaviors of energetic materials. In this paper, the progress of the studies on the damage of energetic materials is reviewed. The production, experimental simulation and characterization of damage are introduced. The influence of damage on the shock sensitivity, combustion and detonation behaviors of energetic materials and the constitutive law including damage are discussed.

Keywords: Energetic materials; Damage; Shock sensitivity; Constitutive law

引 言

含能材料在压制或浇铸成型后不能达到100%的理论密度, 会有一定的空隙存在。含能材料在加工、运输、储存及使用过程中会受到各种机械载荷和温度载荷的作用, 导致材料微结构甚至宏观结构发生变化, 产生新的损伤。这些以孔洞和微裂纹等形式存在的损伤, 在载荷、温度等的作用下进一步生长, 逐渐聚合, 形成一定尺度的宏观裂纹, 导致结构的强度、刚度下降, 以致破坏。另一方面, 这些孔洞和裂纹使得含能材料中热点源增加, 并导致感度升高; 损伤的存在还可能会影响炸药的爆轰行为, 对炸药爆轰的精确控制带来影响; 对于推进剂, 损伤的存在引起燃烧比表面积增加, 使得推进剂的燃烧异常, 影响弹道性能, 严重时导致燃烧转爆轰事故的发生。研究含能材料的损伤状态及其对含能材料力学性能、感度、燃烧及爆轰性能等的影响, 对于指导含能材料结构件的设计及安全性评估等都具有重要的意义。

1 损伤的产生、实验模拟及表征

1) 损伤的产生: ①机械变形: 长期储存过程中产生的蠕变损伤(应变率< $10^{-5}s^{-1}$); 压制、加工、运输过程中在准静态条件下产生的损伤(应变率< $10^{-1}s^{-1}$); 发射过程中加速度的作用、跌落、低速撞击时产生的损伤(应变率 $10^{-1}s^{-1}$～$10^{2}s^{-1}$); 高速飞片意外撞击或穿靶时高应变率下产生的损伤(应变率< $10^{2}s^{-1}$)。②温度载荷: 储存和运输过程中环境温度的变化; 使用过程中或意外情况下慢速或快速升/降温。

2) 损伤的实验模拟: 为了模拟含能材料在真实条件下损伤的产生, 研究者们发展了不同的实验技术。准静态加载和蠕变条件下损伤的产生通常可以用材料试验机模拟。文献[1, 2]通过对试样进行压缩来诱发损伤, 文献[3, 4]则通过对试样进行拉伸来产生损伤。Demol等[5]采用两种方法模拟高温

* 收稿日期: 2000-07-07
基金项目: 国家自然科学基金项目(10002022); 中科院力学研究所所长择优基金资助项目

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

载荷。一种是慢速升温到 250 ℃, 升温速率为 3℃/min 和 3℃/h。另一种是通过对与炸药接触的直径 2mm、长度 3cm 的石墨棒通电, 而在接触处产生局部快速升温。低温载荷的模拟可以采用冷冻实验[1]。Demol 等[5]采用超声来产生损伤。Yvonne 等[6]采用高速离心的方法诱发损伤, 以模拟枪炮的发射过程。Bernecker 等[2]则采用了一种更为理想化的方法模拟损伤, 先将铸装成型的炸药用机加的方法加工成具有规则形状的立方或条状颗粒, 然后将这些颗粒压制成孔隙均匀分布的试样, 并以此来讨论孔隙率、颗粒尺寸及形状对冲击反应活性及感度的影响。

对含能材料冲击损伤的研究尤为重要, 这方面的研究也最多。用落锤试验可以模拟低速冲击时中等应变率下损伤的产生[1,5]。高应变率下损伤的产生则可以采用弹丸或高速飞片进行模拟[1,7]。在冲击感度的研究中, 对冲击损伤模拟的一个关键是对损伤"新鲜"状态的保持。Green 等[7]用弹丸对试样进行第一次冲击损伤后随即进行第二次冲击。在这种情况下, 试样由于没有受到约束, 第一次冲击产生的损伤往往过于严重。为此, Sandusky 等[4]先用弱冲击(～0.1GPa) 作用于试样, 使试样受到轻微的损伤, 然后在损伤仍保持"新鲜"时(约几个毫秒内) 再次进行冲击。

3) 损伤的表征: 对含能材料损伤进行表征, 首先要用合适的检测方法检测材料内部的损伤缺陷状况, 监测损伤发展规律, 根据观察到的主要损伤模式, 选取适当的损伤变量, 建立合适的损伤模型来进行损伤分析。

含能材料的损伤检测包括直接测量和间接测量。直接测量方法包括扫描电子显微镜、原子力显微镜、超声、声发射、X 射线、核磁共振等。间接测量方法包括测量体积、弹性模量、泊松比等的变化。周建平[8]通过声发射来研究损伤演化。Weigand[23]通过测量材料弹性模量等的变化对一系列 PBX 炸药单轴压缩条件下的损伤进行了研究, 同时讨论了约束条件对损伤产生过程的影响。Hubner 等[9]则通过测量含能材料的泊松比来定量表征含能材料的脱粘。MaAfee 等[24]还采用图像处理技术对受冲击损伤的 PBX9501 炸药的损伤状态进行了分形表征。

扫描电镜是一种常用的观测方法。在配备有显微拉伸台的情况下, 可以对材料的损伤演化过程进行实时原位观察。Rae 等[10]采用低真空扫描电镜对炸药试样进行观察, 这种方法无需在试样表面喷涂导电层, 能够更准确地揭示材料损伤的细节。Demol 等[5]通过改进样品制备中的切割及抛光技术, 得到了含能材料试样不同深度下三维取向剖面的损伤形貌。

含能材料中的损伤可以分为制造加工过程产生的初始损伤以及使用过程中产生的损伤(如蠕变损伤和冲击损伤)。含能材料晶体在压制或浇铸成型之前就含有一些制备过程中带来的初始缺陷。这方面的研究已有报道[11,12], 观测方法包括折射率匹配的光学显微方法、荧光发射、X 射线衍射及扫描电镜等。观察到的初始缺陷包括孔穴及气泡等。

压制是一种重要的成型方法。PBX 炸药在压制过程中成型压力通常高达数百MPa, 粘结剂发生很大的粘性流动, 由于颗粒含量很高, 颗粒间发生接触, 接触效应将会导致含能材料颗粒发生断裂。在降温过程中, 由于粘结剂基体和含能材料填充颗粒热膨胀系数的差异, 界面应力的作用还会引起界面脱粘。压制过程本身是对含能材料的损伤破坏过程。这方面的研究已经引起了研究者们的兴趣。Skidmore 等[13]和Demol 等[5]对 PBX 炸药压制过程中微结构的变化进行了研究, 观察到的初始损伤包括穿晶微断裂、变形孪晶、晶内空洞、晶体连生、晶间空洞及塑性变形带。

Palmer 等[14]在对 PBX 材料准静态加载时变形破坏过程的显微观察中观察到了颗粒断裂、界面脱粘、基体开裂及变形孪晶等多种损伤形式。Demol 等[5]用落锤对以 TATB 为主体炸药的 PBX 材料进行低速冲击后观察到了断裂和局部融化。张泰华[1]对NEPE 推进剂在- 170℃下冷冻后进行的显微观察表明, 基体材料发生了轻微脆变, 同时有微裂纹的萌生与扩展。

2　损伤对含能材料感度、燃烧及爆轰性能的影响

损伤的存在使热点源增加, 从而导致含能材料感度提高。含能材料的感度与损伤状态有关。很早

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的研究就表明,炸药的撞击感度随孔隙含量增加而增加。当材料的杨氏模量相同时,晶粒越细,炸药的感度就越低[15]。Steen 等[16]的研究还表明,颗粒形状越规整,材料的损伤缺陷越少,感度也就越低。

非均质含能材料的感度不仅与损伤的数量有关,同时还与损伤的特征有关。Ramsay 等[17]对三种不同类型的孔隙(添加玻璃微球产生的孔隙、界面脱粘引起的拉伸损伤以及压制过程中产生的孔隙)进行了比较。对于相同的孔隙率,拉伸损伤试样的冲击感度最高;压制试样的感度次之;而加玻璃微球的试样感度最低。

Richter 等[3]对受拉伸损伤的H-1 推进剂的撞击感度的研究表明,当残余孔隙率为1%时撞击感度提高了50%,这显著高于压制产生的同样大小的孔隙率对冲击感度的影响。Benecker 等[2]对受压缩损伤的PBXW-108 的撞击感度的研究表明,当孔隙度为3%时,撞击感度只提高了约8%。这似乎说明拉伸损伤对感度的影响比压缩损伤更大。遗憾的是还没有更多的实验结果支持这个观点。

含能材料中的损伤会随时间而发生愈合。损伤的愈合将降低孔隙的体积。Sandusky 等[4]研究了时间对损伤激发的撞击感度的影响。损伤是通过弱冲击产生的,弱冲击和冲击起爆的时间间隔范围约1~5ms。对于H-1 推进剂,当时间间隔为0.9ms 时,临界起爆压力降低了66%。当间隔时间增加到4.8ms 时,由于弱冲击产生的损伤在第二次冲击之间发生了愈合,临界起爆压力只降低了10%。Bernecker 等[2]和Richter 等[3]的研究也表明,损伤随时间而愈合,而且损伤的产生和冲击起爆之间的时间间隔越长,撞击感度增加越小。

损伤的存在还会使燃烧表面积增加,燃速提高,从而引起推进剂的燃烧异常。Gazonas 等[18]研究了压缩损伤对推进剂燃烧性能的影响。结果表明,M30 推进剂受损伤后的表观燃烧速率变化很大,损伤诱发的表面积是未受变形损伤试样的6倍。张泰华[1]研究了损伤状态对NEPE 推进剂燃烧稳定的影响。研究表明,推进剂的损伤状态对其燃烧转爆轰过程的各个阶段均有不同程度的影响。它使得热分解活化能降低、燃烧比表面积增加,渗透性提高,从而加速燃烧的进行。

有关损伤对炸药爆轰的影响的研究还很少。损伤的存在可能引起炸药爆速甚至临界起爆直径等的变化。Kegler 和Schall[19]研究表明,爆轰过程也受到损伤的影响,它甚至比密度变化的影响更大。对于PETN-橡胶炸药,损伤产生的密度变化引起的爆速降低比单纯的密度改变的影响更显著。

3 损伤本构关系

复合材料的损伤模型可以分为细观力学模型和连续介质损伤模型。传统的颗粒填充复合材料的胞元模型适用于颗粒填充度比较小的情况,对于含能材料这类极高颗粒填充度(通常大于90%)的复合材料,目前还缺乏有效的细观力学模型对它进行准确的描述。因而,对于含能材料的损伤研究通常采用连续介质损伤力学模型。

周建平[8,20]对复合固体推进剂HTPB 的损伤本构方程进行了研究。通过对微裂纹系统的分析导出损伤变量,它是微裂纹尺度和密度的函数。损伤演化方程从微裂纹的成核率和生长率得到。在本构方程中包含了力学损伤和化学老化。本构方程中的材料常数根据老化实验、膨胀实验、声发射和松弛实验等确定。Duncan 和Margetson[21]在对固体火箭推进剂的研究中采用了包含累积损伤的非线性粘弹性本构方程。其中的非线性部分包含应变率项、损伤项及非线性指数。

Bennett[22]在对高能炸药PBX-9501 的力学响应及非冲击起爆的模拟中,采用了粘弹性统计断裂本构模型(Visco-SCRAM),模型中包含了粘弹性响应、统计断裂力学和热点起爆机理。

4 需要开展的工作

含能材料的损伤研究开展的时间不长,需要进一步开展的工作还很多,这里仅列出几个目前研究很少,但同时又十分重要的几个问题。

1) 界面损伤。界面性质直接影响着复合材料的各项力学性能,目前有关复合材料的界面问题的

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

研究还很不充分。含能材料最主要的损伤形式是界面脱粘, 界面损伤导致空洞和裂纹的形成。有关含能材料界面问题的研究已越来越受到重视。改善含能材料的界面粘结强度是提高含能材料的力学性能的有效途径。

2) 蠕变损伤。含能材料在长期储存过程中在内应力或其它载荷的作用下会发生蠕变损伤, 研究蠕变条件下损伤的演化及蠕变损伤对含能材料力学性能、燃烧及爆轰性能等的影响, 对于评估含能材料的长时强度, 预测含能材料的使用寿命具有重要的意义。

3) 损伤和老化的相互作用。老化和损伤是影响含能材料性质的两个重要的因素。化学老改变了高聚物的宏观分子结构, 而力学损伤改变了高聚物材料的细观结构。化学老化改变了损伤阈值和损伤演化速率。而力学损伤又加速了化学反应速率。含能材料的损伤研究必须考虑损伤和老化的相互作用。

5　结束语

随着复合材料细观力学的发展, 有关含能材料损伤力学的研究也越来越受到重视。目前, 固体火箭推进剂损伤的研究发展较快, 理论及实验研究都已取得了很大的进展, 而有关炸药的损伤的研究相对较少。值得注意的是, 最近几年, 有关炸药损伤的研究在国外已逐渐开展起来。作者认为, 损伤力学将是含能材料的一个新的研究方向, 今后应该加强这方面的研究。探索适合于颗粒高度填充的含能材料的细观力学模型, 研究含能材料细观损伤及演化规律, 建立以细观损伤为基础的材料宏观力学行为的模型, 研究含能材料的细观破坏机理, 深入研究损伤对含能材料感度、燃烧及爆轰性能的影响, 对于研究含能材料在各种加载条件下的力学响应及含能材料的感度和起爆等都具有重要的意义。

参考文献:

[1] 张泰华. 推进剂的损伤状态及其对燃烧稳定的影响[D]. 北京: 中国科学院, 1999.

[2] BERNECKER R R, et al. [A]. Proceedings of 10th symposium (international) on detonation[C]. 1993. 499-506.

[3] SANDUSKY H W, et al. [A]. Proceedings of 10th symposium (international) on detonation[C]. 1993. 490-498.

[4] DEMOL G, et al. [A]. 11th international detonation symposium [C]. 1998.

[5] YVONNE M, et al. [A]. Proceedings of 10th symposium (international) on detonation[C]. 1993. 190-198.

[6] HUBNER C, et al. The importance of micromechanical phenomena in energetic material [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1999, 24: 119-125.

[7] RAE P J, et al. [A]. 11th international detonation symposium [C]. 1998.

[8] SPITZER D, et al. [A]. Proceedings of 10th symposium (international) on detonation[C]. 1993. 831-840.

[9] BAILLOU F, et al. [A]. Proceedings of 10th symposium (international) on detonation[C]. 1993. 816-823.

[10] SKIDMORE C B, et al. The evolution of microstructural changes in pressed HMX explosives[A]. 11th international detonation symposium [C]. 1998.

[11] SCHEDLBAUER F, et al. [A]. Proceedings of 10th symposium (International) on detonation[C]. 1993. 876-881.

[12] RAMSAY J B, et al. [A]. Proceedings of 10th symposium (international) on detonation[C]. 1993. 802-807.

[13] GAZONAS G A, et al. [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1996, 21: 307-316.

[14] ZHOU Jian-ping. A constitutive model of polymer materials including chemical aging and mechanical damage and its experimental verification[J]. Polymer, 1993, 34(20): 4252-4256.

[15] DUNCAN E J S, et al. [J]. Propellants explosives Pyrotechnics 1998, 23: 94-104.

[16] Bennett J G, et al. [J]. J Mech Phyw Solids, 1998, 46(12): 2303-2322.

[17] WEIGAND D A. Mechanical failure of composite plastic bonded explosives and other energetic materials [A]. 11th international detonation symposium [C]. 1998.

[18] MCAFEE J M, et al. [A]. 11th international detonation symposium [C]. 1998.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net