

文章编号: 1006-9941(2007)03-0244-04

压缩刚度法评价含能晶体颗粒的凝聚强度

李 明, 温茂萍, 黄 明, 徐瑞娟, 李洪珍, 徐 容

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900)

摘要: 提出了从晶体颗粒力学性能角度出发来评价含能晶体颗粒品质的方法——压缩刚度法。根据压制曲线, 定义了晶体颗粒集合体的初始割线模量, 并据此来评价含能晶体颗粒的凝聚强度。利用食盐、砂糖和谷氨酸钠晶体颗粒进行了压缩刚度试验, 验证了压缩刚度法的有效性。针对三种不同类型黑索今(RDX)晶体样品, 即混合溶剂重结晶法样品、重结晶并溶液球形化样品以及工业级粗颗粒样品进行了压缩刚度试验, 计算其初始割线模量值分别为 89.5 MPa, 85.0 MPa 和 48.0 MPa。实验结果表明, 重结晶法显著提高了 RDX 晶体颗粒凝聚强度, 改善了 RDX 晶体品质; 两种结晶处理工艺后的 RDX 晶体颗粒的凝聚强度差异不明显。

关键词: 材料力学; 凝聚强度; 黑索今(RDX); 压缩刚度法; 初始割线模量

中图分类号: TB301

文献标识码: A

1 引 言

晶体颗粒的品质与晶体颗粒的力学性能如颗粒凝聚强度有密切联系, 颗粒的凝聚强度 (coherence strength, CS) 是晶体内部结合力的宏观度量, 是分子间作用力强弱、晶格缺陷、晶间物理微结构等影响因素的统计平均^[1], 晶体颗粒破碎时需要的应力越高, 则凝聚强度越大。另一方面, 许多研究表明, 含能晶体的感度性能除了决定于分子结构外, 还与晶体的品质 (如形状因子, 晶体缺陷等) 以及颗粒聚集状态有关^[1,2]。评价晶体品质方法较多, 如形貌观察、表观密度、X 射线衍射 (XRD)、光吸收法和核四极共振 (NQR) 等^[3], 但对于如何评价分子结构相同而物理微结构有差异的晶体 (如普通 RDX 与降感 RDX) 的品质, 迄今还未获得一种实验室水平上的有效方法^[4]。本文认为, 从力学性能的角度出发, 晶体缺陷的存在影响到晶体颗粒凝聚强度, 评价晶体颗粒凝聚强度可以为晶体品质评价提供一个新的途径。

评定连续体材料的力学性能, 一般是利用标准的块体试样来直接测定^[5], 但是这些标准实验方法很难应用于晶体颗粒, 原因在于: (1) 单个晶体颗粒的外形尺寸无法精确描述, 很难用一简单几何体来模拟, 造成工程意义的“应力”概念无法定义; (2) 即使有微小尺度上的加载手段 (例如纳米压痕方式^[6]), 也难以施加到单

个颗粒上并精确定量载荷水平; (3) 粒径存在相对较宽的分布, 单个或者数个颗粒的数据不具有统计意义。

鉴于上述困难, 本文提出一种新方法——压缩刚度法来评价含能晶体颗粒的凝聚强度。压缩刚度法通过定义晶体颗粒压制曲线的名义“初始割线模量”来评价含能晶体颗粒集合体在统计意义上的力学性能。本文并不直接采用难以定义和测量的“强度”概念, 而采用与之有重要联系的, 类似于连续体材料的“模量”概念来评价颗粒强度。本文利用食盐晶体颗粒、砂糖晶体颗粒和谷氨酸钠晶体颗粒的压缩刚度实验来验证该方法的有效性, 并利用该方法对工业级原料 RDX 以及两种不同结晶法 (混合溶剂重结晶法和溶液球形处理法) 获得的 RDX 晶体颗粒的力学性能进行了对比评估。

2 压缩刚度法的原理

本文提出压缩刚度法的思想来自粉末冶金和粉体工程学中对颗粒 (粉末) 材料压制过程的相关研究工作^[7]。许多连续体材料是通过粉末冶金的方式获得, 即对颗粒材料进行模压或者等静压 (见图 1)。颗粒或粉末材料的压制过程中一般可以分为几个阶段。第一阶段是颗粒的重排 (rearrangement), 在这一阶段, 颗粒发生明显流动 (flowing), 小的颗粒充填大颗粒间隙, 而颗粒与颗粒之间产生摩擦、剪切和挤压作用, 但相互间作用较弱。随着颗粒间隙的减少, 颗粒之间的作用力逐渐变大, 压制过程进入第二阶段, 即颗粒的破碎阶段 (fragmentation), 在这一阶段, 由于颗粒间的挤压、剪切作用增强, 颗粒破碎比较明显, 这一阶段颗粒间的相互作用是颗粒力学性能的直接体现, 不同力学性质 (脆

收稿日期: 2006-08-28; 修回日期: 2007-01-08

基金项目: 国家自然科学基金 (10602054) 和中国工程物理研究院科学技术基金 (2004Z0503)

作者简介: 李明 (1971 -), 男, 博士, 主要从事材料力学行为研究。
e-mail: li_ming@caep.ac.cn

性、延性)和不同性能(强度、模量)的颗粒材料在第二阶段可以得到区分。随着压制压力的增高,在颗粒破碎达到一定程度,颗粒填隙基本完成,压制过程进入第三阶段,即压实阶段(compaction),颗粒材料被压制成整体,压实阶段后期将会出现平稳上升的压制曲线段,主要反映出构成颗粒的连续体材料的力学特性(当然,颗粒压制三阶段的划分也非绝对,比如重排流动也可以发生在第二阶段)。

笔者认为,对于脆性的含能晶体颗粒(如 RDX 和 HMX 晶体),第二阶段的破碎过程主要反映出颗粒的物理力学性质,因此在颗粒压制的第二阶段定义了名义“初始割线模量(initial secant modulus, ISM)”来区分颗粒材料的凝聚强度特性。这里虽然没有直接测量强度,但是模量反映了材料的“软硬”程度,可以用其来作强度评价。

三个阶段的划分可以通过压制曲线来确定,第一阶段时间较短,这个阶段类似连续体材料实验中的间隙调整,可以参照连续体的方法在压制曲线上定义(如有些标准以某一特定应变值作模量计算起始点^[5]),而第二阶段与第三阶段可以很容易地从压制曲线上划分,本文以压制曲线曲率拐点的出现作为分界点。

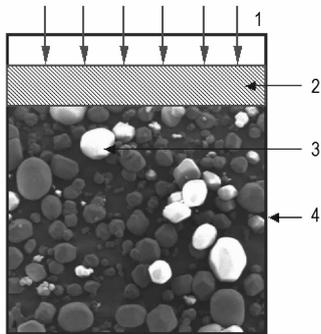


图 1 颗粒在模套内的挤压
1—压力, 2—压头, 3—晶体颗粒, 4—内壁
Fig. 1 Interaction of powder in die sleeve
1—compressive force, 2—piston,
3—crystalline particles, 4—interior wall

3 压缩刚度实验与讨论

3.1 代用晶体颗粒

实验装置采用类似模压模具的装置(见图 2),其中压头直径和模套内径均为 15 mm,套筒壁厚为 10 mm。模套材料分别选用了有机玻璃和不锈钢(选用有机玻璃是便于观察,而对于颗粒硬度和强度较高的材料,应选用钢制套筒)。在进行正式的含能晶体颗粒压缩刚度实验前,先进行了几类非爆炸晶体颗粒的压缩刚度实验。

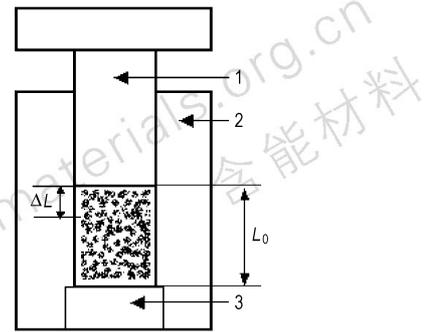


图 2 压缩刚度法实验装置
1—压头, 2—套筒, 3—底座

Fig. 2 Sketch of compressive stiffness test set
1—piston, 2—sleeve, 3—base

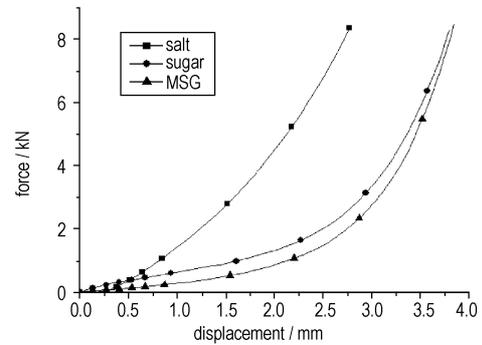


图 3 三种晶体颗粒的压缩力/位移曲线

Fig. 3 Curves of compressive force vs displacement

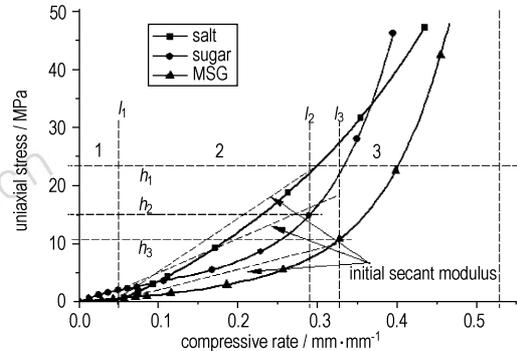


图 4 三种晶体颗粒的压缩应力/压缩率曲线

Fig. 4 Curves of uniaxial stress vs compressive rate

实验选用三种晶体颗粒,即食盐晶体颗粒(salt)、食用砂糖晶体颗粒(sugar)和食用谷氨酸钠晶体颗粒(MSG)。分别称量三种颗粒样品 1.840, 1.942, 1.637 g, 装填于压缩装置模套(有机玻璃制成)中,轻微振动后量得其初始装填高度分别为 10.37, 13.58, 12.52 mm。将压缩装置置于 INSTRON5582 材料试验机的上下压板之间,实验加载速度为 0.5 mm · min⁻¹。实验获得的压缩力/位移曲线见图 3,压缩应力/压缩率曲线见图 4。曲线中的应力是指压缩方向的单轴应力,即载荷除以压头

横截面积得到,压缩率的定义类似工程应变,利用压缩位移 ΔL 除以颗粒装填的初始高度 L_0 (见图2)得到。

从图3和图4可以看出这三种晶体颗粒力学特性具有明显差异。前面论述的压制过程三个阶段,可以通过压制曲线的曲率变化特点来划分。第一阶段一般较短,将压制第一阶段限定在零点到5%压缩率这一区间。第二阶段与第三阶段以曲线的曲率拐点作为分界点,一般的颗粒压制曲线在进入压实阶段均会出现曲率拐点(对于像本文中 NaCl 晶体颗粒,其拐点出现较晚,图4中只出现近似的直线段,但在直线段不同位置选取割线方式不影响初始割线模量的计算)。初始割线模量 ISM 参考连续体材料^[8]的计算方法,照如下公式计算:

$$E_{\text{ISM}} = (\sigma_{f_2} - \sigma_{f_1}) / (\varepsilon_{f_2} - \varepsilon_{f_1}) \quad (1)$$

式中, E_{ISM} 为初始割线模量, MPa; σ_{f_2} , σ_{f_1} 分别代表第二阶段结束和第二阶段开始时的单轴压缩应力, MPa; ε_{f_2} , ε_{f_1} 分别代表第二阶段结束和第二阶段开始时的压缩率, 其计算公式为:

$$\varepsilon_{f_2}(\varepsilon_{f_1}) = \Delta L / L_0 \quad (2)$$

式中, ΔL 为压缩位移, mm; L_0 为样品初始填充高度, mm。

值得注意的是, 有较多的压制曲线方程(如 Balsin's, Hckel, Kawakita 等方程^[9,10])来描述压制过程, 这些方程也可以拟合出反映材料性质的常数, 一定意义上也可以来评定颗粒材料的力学性质(包括脆性、延性、凝聚强度等), 但是这些方程均将压制整个过程作为拟合对象, 其拟合常数对于压制工艺借鉴意义较大, 但这种方法忽视了各个过程的特点, 并未直接反映颗粒的物理力学性质, 尤其在较高压制应力下, 材料已经形成连续体。另外, 这几类压制方程多以体积或者密度作为变量, 其拟合出的材料常数的量纲物理意义不明确, 而本文采用“初始割线模量”, 其量纲类似于杨氏模量, 有相对明确的物理意义, 适合工程应用。

根据式(1)和式(2), 计算了三种替代晶体颗粒的初始割线模量, 分别为: 88 MPa(salt), 60 MPa(sugar), 30 MPa(MSG)。因此, 可以初步认定, 这三种晶体颗粒的凝聚强度(CS)顺次为: salt > sugar > MSG。上述方法为评价晶体颗粒凝聚强度提供了可能。

3.2 RDX 颗粒

本文准备了三种 RDX 样品, sample a 为混合溶剂重结晶样品, sample b 为重结晶并经过溶剂球形化处理的样品, sample c 为某批次工业级的粗颗粒 RDX 样品(a, b 样品的原料), 该样品作为与重结晶样品的对比参考样品。三种样品均通过 40 ~ 60 目标准筛以控制粒径, 均为单模(monodisperse system)颗粒集合体。

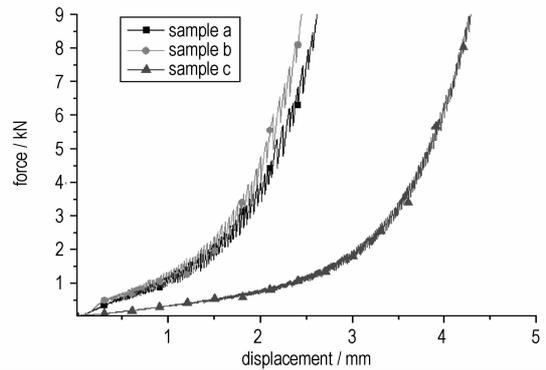


图5 三种 RDX 晶体颗粒的压缩力/位移曲线
Fig. 5 Curves of compressive force vs displacement for three types of RDX particles

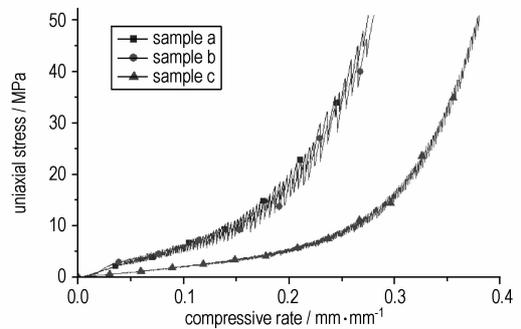


图6 三种 RDX 晶体颗粒的压缩应力/压缩率曲线
Fig. 6 Curves of uniaxial stress vs compressive rate for three types of RDX particles

分别称量三种 RDX 样品 1.9976 g (sample a), 1.9927 g (sample b), 2.0067 g (sample c), 初始填充高度分别为 9.62 mm, 8.61 mm, 11.40 mm。压缩实验在 Instron5582 试验机上进行, 试验横梁速度为 $0.05 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。实验获得压缩力/位移曲线和压缩应力/压缩率曲线分别见图5和图6。注意到三种样品的压缩刚度曲线差异特点, 其中重结晶两种样品差异不大, 但是与原材料颗粒有显著差异。试验曲线出现锯齿形状, 这是颗粒破碎引起压缩力下降从而引起曲线的抖动(注意, 在代用晶体颗粒实验中选用的模套材质为有机玻璃, 其强度较低, 其横向变形较大, 因而在压制曲线没有出现明显振荡特点), 它充分反映出颗粒压缩过程中的“破碎-重排”的特点^[9-11]。

根据本文定义的初始割线模量, 计算出三种样品的数据分别为: 89.5 MPa (sample a), 85.0 MPa (sample b), 48.0 MPa (sample c)。其中, 初始压缩率均以 5% 计, a 与 b 样品的第二阶段结束对应于 20% 的压缩率(对应于压制曲线拐点), 而 c 样品拐点出现在 30% 压缩率处。计算的数据表明, 重结晶后, RDX 的晶体

凝聚强度显著提高,品质得到明显改善。实验在压制进入到压实阶段前期便结束,并未让这一过程继续,因为第三阶段主要反映颗粒连续体的性能,这不是本文所关心的阶段。在压制后期,三种 RDX 的压制曲线斜率趋于一致,这表明,在后期材料逐渐压实,曲线反映的是连续体的性质,即 RDX 压制块体的性质,其物理微结构在压实后趋于一致,斜率也趋于一致。这表明,完全按照传统压制曲线方程拟合材料常数不能较好地反映出颗粒的物理力学性质,而利用第二阶段定义的初始割线模量很好地区分了 RDX 重结晶前后的力学性能改变。值得注意的是,“初始割线模量值”是利用压制曲线在颗粒破碎阶段的唯象定义,该值主要反映的是颗粒间的相互挤压破碎行为,也包含了颗粒间孔隙、颗粒流动等因素,因此该值要远小于 RDX 单晶体测出的模量值^[1,2],这也是颗粒集合体的特有性质^[10]。

4 结 论

本文从力学性能角度即晶体颗粒凝聚强度出发,提出了一种评价含能晶体颗粒品质的新方法——压缩刚度法,可以明显区分出普通 RDX 与重结晶 RDX。定义了初始割线模量并用来评价颗粒的凝聚强度,计算混合溶剂重结晶 RDX 样品与球化后 RDX 样品的初始割线模量分别为 89.5 MPa, 85.0 MPa, 远高于原材料 RDX 的 48.0 MPa, 表明重结晶法可以显著提高 RDX 的凝聚强度,改善晶体的品质,但两种结晶方法获得的 RDX 品质差别不大。

本文利用压制曲线对颗粒压制过程做了唯象描述,关于压制过程中颗粒的接触问题以及与感度试验

的对应关系,作者将另著文论述。

致谢: 感谢与康彬博士,李金山研究员,黄辉研究员,贺江平博士所作的有益探讨。

参考文献:

- [1] Carl-Otto Leiber. Aspects of the mesoscale of crystalline explosives [J]. *Propellants, Explosives & Pyrotechnics*, 2000, 25: 288 – 301.
- [2] Carl-Otto Leiber. Assessment of safety and risk with a microscopic model of detonation [M]. Elsevier Science B. V., 2003.
- [3] Ulrich Teipel. *Energetic Materials* [M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [4] Doherty R M, Nock L A, Watt D S. Reduced sensitivity RDX round robin programme-update [A]. 37th International Annual Conference of ICT [C], Karlsruhe, Germany, V5, p. 45 27 – 30, June 2006.
- [5] 国家军用标准 GJB 772A – 97. 炸药试验方法(方法 413.1 – 421.1) [S]. 国防科工委军标出版发行部, 1997.
- [6] 李明, 蓝林刚, 温茂萍, 等. 基于纳米压痕方式测定 PBX 的弹性模量 [J]. *含能材料*, 2007, 15(2): 101 – 104.
LI Ming, LAN Lin-gang, WEN Mao-ping, et al. Measurement of PBX's elastic modulus by nano-indentation [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 101 – 104.
- [7] 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.
- [8] Courtney T H. 材料力学行为 (Mechanical Behavior of Materials) [M]. 北京: 机械工业出版社, McGraw Hill Education, 2004.
- [9] Renato Panelli, Francisco Ambrozio Filho. A study of a new phenomenological compacting equation [J]. *Powder Technology*, 2001, 114: 255 – 261.
- [10] Denny P J. Compaction equations: A comparison of the Heckel and Kawakita equations [J]. *Powder Technology*, 2002, 127: 162 – 172.
- [11] Isaac Goldhirsch, Chay Goldenberg. Stress in dense granular materials [A]. Hays Hinrichsen, Dietrich E Wolf. *The Physics of Granular Media* [M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.

Evaluation of Coherence Strength of Energetic Crystalline Granules by Compressive Stiffness Method

LI Ming, WEN Mao-ping, HUANG Ming, XU Rui-juan, LI Hong-zhen, XU Rong

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: A quantitative method, i. e. confined quasi-static compressing method was used to evaluate the statistical coherence strength of energetic crystalline granules. Termed Initial Secant Modulus (ISM) based on compressive stiffness curve was defined to characterize the mechanical property or coherence strength of energetic granular aggregation. Mock crystalline materials, i. e. salt, sugar and monosodium glutamate (MSG) for HMX, RDX and NTO respectively were selected to verify this method. Three types of crystalline RDX granules, i. e. sample a (recrystallized from mixed solvent), sample b (sphered by solvent soaking method) and sample c (industry grade coarse granules) were compressed in a thick-wall steel cylinder, and ISMs of the three types of RDX aggregation were measured to be 89.5 MPa, 85.0 MPa and 48.0 MPa, respectively. The results show that recrystallization processes improve coherence strength and quality of RDX crystalline granules compared to industry grade coarse RDX, while two recrystallization processes cause little difference in coherence strength of processed granules.

Key words: materials mechanics; coherence strength (CS); RDX; compressive stiffness method; initial secant modulus (ISM)